

München, 1960.

Über die Thiolyse von Sulfurylchlorid

von

DIETER EICHELSDÖRFER



Digitized by the Internet Archive
in 2026

ÜBER DIE THIOLYSE VON SULFURYLCHLORID

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt

von

Dieter Eichelsdörfer

aus

Regensburg

November 1960



Berichterstatter: 1. Priv.Doz.Dr.Max S c h m i d t
2. Prof.Dr.-Ing.Dr.h.c. Egon W i b e r g

Tag der mündlichen Prüfung: 21. DEZ. 1960

Meiner lieben Mutter
in Dankbarkeit

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 1958 bis September 1960 im Institut für Anorganische Chemie der Universität München unter Leitung von Herrn Priv.Doiz.Dr.Max Schmidt durchgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Priv.Doiz.Dr. Max S c h m i d t

darf ich an dieser Stelle für zahlreiche Anregungen und Ratschläge sowie für die in jeder Weise großzügig gewährte Unterstützung der Arbeit, welche in seinem Arbeitskreis unter idealen Bedingungen durchgeführt werden konnte, recht herzlich danken.

Gleichfalls danken darf ich dem Instituts-
vorstand

Herrn Prof.Dr.-Ing.Dr.h.c. Egon W i b e r g

für die großzügige Gewährung von Institutsmitteln.

Inhaltsübersicht

	Seite
A. Aufgabenstellung	1
B. <u>Beschreibung der Ergebnisse</u>	2
I. <u>Allgemeines und Literatur</u>	2
II. <u>Vorversuche</u>	4
1. Einwirkung von SO_2Cl_2 auf H_2S bei Raumtemperatur in organischen Lösungsmitteln	4
2. Einwirkung von SO_2Cl_2 auf flüssiges H_2S bei -78° .	5
3. Einwirkung von SO_2Cl_2 auf flüssiges H_2S bei Raumtemperatur	5
4. Diskussion der Versuchsergebnisse	6
III. <u>Bestimmungsmethode für chemisch gebundenen Schwefel und seine Oxydationsstufe neben elementarem Schwe- fel durch Einwirkung von trockenem Jodwasserstoff</u> .	7
1. Literatur und Allgemeines	7
2. Beschreibung der Methode	14
a. Apparat	14
b. Darstellung von wasserfreiem Jodwasserstoff . .	18
c. Versuchsdurchführung	19
d. Quantitative Bestimmung der Reaktionsprodukte .	20
α . Bestimmung des Schwefelwasserstoffs	20
β . Bestimmung des ausgeschiedenen Jods	21
γ . Bestimmung des elementaren Schwefels	21
3. Durchführung von Testversuchen	22
a. Allgemeines	22
b. Umsetzung von SO_2Cl_2 mit Jodwasserstoff	23
c. Umsetzung von S_2Cl_2 mit Jodwasserstoff	24
d. Umsetzung von SO_2 mit Jodwasserstoff	25
e. Umsetzung von Sulfurylchlorid + elementarem Schwefel mit Jodwasserstoff	25
f. Zusammenfassung der Ergebnisse	26

4. Einwirkung von HI auf elementaren Schwefel	28
a. Veränderung der Reaktionszeit von HI mit elementarem Schwefel	28
b. Der Temperatureinfluß auf die Reaktion zwischen HI und elementarem Schwefel	30
c. Der Lichteinfluß auf die Reaktion zwischen HI und elementarem Schwefel	31
α. Einwirkung von HI auf elementaren gelösten Schwefel unter Lichtausschluß	31
β. Einwirkung von HI auf elementaren Schwefel unter Lichtausschluß bei Zusatz von SO_2Cl_2	32
γ. Einwirkung von HI auf elementaren gelösten Schwefel bei Einstrahlung von UV-Licht	33
d. Einwirkung von HI auf S_6 -Schwefel in CCl_4	36
e. Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse	37
IV. <u>Einwirkung von SO_2Cl_2 auf H_2S</u>	41
1. Einwirkung von SO_2Cl_2 auf H_2S bei Raumtemperatur in organischen Lösungsmitteln	41
2. Umsetzung von SO_2Cl_2 mit flüssigem H_2S bei Raumtemperatur	52
a. Umsetzung mit überschüssigem H_2S	52
b. Umsetzung mit überschüssigem SO_2Cl_2	55
V. <u>Einwirkung von SO_2Cl_2 auf Salze der Rhodanwasserstoffsäure</u>	59
1. Allgemeines und Literatur	59
2. Versuche zur Darstellung von $\text{SO}_2(\text{SCN})_2$ bei Raumtemperatur	61
a. Umsetzung von SO_2Cl_2 mit $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ in Benzol und Tetrachlorkohlenstoff	61
b. Umsetzung von SO_2Cl_2 mit NH_4SCN bzw. KSCN in Äther und Benzol	64
3. Darstellung von Sulfurylrhodanid bei tieferen Temperaturen	67
a. Umsetzung von SO_2Cl_2 mit AgSCN in Äther bei -50°	67

b. Reaktionsabhängigkeit vom Lösungsmittel und der Art der eingesetzten Rhodanide	69
4. Verseifung von $\text{SO}_2(\text{SCN})_2$ mit wäßriger NH_4OH -Lösung	70
5. Der Zerfall von Sulfurylrhodanid	72
6. Umsetzung von SO_2Cl_2 mit AgSCN in siedendem Benzol	75
7. Versuche zur Isolierung von $\text{SO}_2(\text{SCN})_2$	76
8. Versuch zur Darstellung von $\text{SO}_2(\text{SeCN})_2$	79
9. Zusammenfassung und Diskussion	80
VI. <u>Einwirkung von SO_2Cl_2 auf Mercaptane bei tiefen Temperaturen</u>	84
1. Literatur und Allgemeines	84
2. Umsetzung von SO_2Cl_2 mit Silber-n-Butylmercaptid	86
3. Umsetzung von SO_2Cl_2 mit n-Butylmercaptan bei -80°C	87
VII. <u>Diskussion der Versuchsergebnisse</u>	88
VIII. <u>Beschreibung der Versuche</u>	98
I. <u>Vorversuche</u>	98
1. Einwirkung von SO_2Cl_2 auf H_2S bei Raumtemperatur in organischen Lösungsmitteln	98
2. Einwirkung von SO_2Cl_2 auf flüssiges H_2S bei -78°C	100
3. Einwirkung von SO_2Cl_2 auf flüssiges H_2S bei Raumtemperatur	101
II. <u>Bestimmungsmethode für chemisch gebundenen Schwefel und seine Oxydationsstufe neben elementarem Schwefel durch Einwirkung von wasserfreiem HI</u>	102
1. Durchführung von Testversuchen	102
a. Umsetzung von SO_2Cl_2 mit Jodwasserstoff	102
b. Umsetzung von S_2Cl_2 mit Jodwasserstoff	105
c. Umsetzung von SO_2 mit Jodwasserstoff	106

d. Umsetzung von Sulfurylchlorid + elementarem Schwefel mit Jodwasserstoff	108
2. Einwirkung von HI auf elementaren Schwefel	108
a. Veränderung der Reaktionszeit von HI mit elementarem Schwefel	108
b. Der Temperatureinfluß auf die Reaktion zwischen HI und elementarem Schwefel	110
c. Der Lichteinfluß auf die Reaktion zwischen HI und elementarem Schwefel	111
α. Einwirkung von HI auf elementaren gelösten Schwefel unter Lichtausschluß	111
β. Einwirkung von HI auf elementaren Schwefel unter Lichtausschluß bei Zusatz von SO_2Cl_2	113
γ. Einwirkung von HI auf elementaren gelösten Schwefel bei Einstrahlung von UV-Licht	113
d. Einwirkung von HI auf S_6 -Schwefel in CCl_4	116
III. <u>Einwirkung von SO_2Cl_2 auf Schwefelwasserstoff</u>	117
1. Einwirkung von SO_2Cl_2 auf H_2S bei Raumtemperatur in organischen Lösungsmitteln	117
2. Einwirkung von SO_2Cl_2 auf flüssiges H_2S bei Raumtemperatur	121
a. Umsetzung von SO_2Cl_2 mit H_2S im Überschuß	121
b. Umsetzung von H_2S mit SO_2Cl_2 im Überschuß	124
IV. <u>Einwirkung von SO_2Cl_2 auf Salze der Rhodanwasserstoffsäure</u>	128
1. Versuche zur Darstellung von $\text{SO}_2(\text{SCN})_2$ bei Raumtemperatur	128
a. Umsetzung von SO_2Cl_2 mit $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ in Benzol und Tetrachlorkohlenstoff	128
b. Umsetzung von SO_2Cl_2 mit NH_4SCN und KSCN in Benzol und Äther	130
2. Versuche zur Darstellung von $\text{SO}_2(\text{SCN})_2$ bei tieferen Temperaturen	136
a. Umsetzung von AgSCN mit SO_2Cl_2 in Äther bei -50°C	136

b. Umsetzung von SO_2Cl_2 mit AgSCN in Frigen, n-Butylchlorid und Methylchlorid	140
c. Umsetzung von SO_2Cl_2 mit KSCN , $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ und $\text{Hg}(\text{SCN})_2$	142
3. Verseifung von $\text{SO}_2(\text{SCN})_2$ mit wäßriger NH_4OH -Lösung.	143
4. Zerfall von Sulfurylrhodanid	146
5. Umsetzung von SO_2Cl_2 mit AgSCN in siedendem Benzol	151
6. Versuche zur Isolierung von $\text{SO}_2(\text{SCN})_2$	152
7. Versuche zur Darstellung von $\text{SO}_2(\text{SeCN})_2$	157

V. Einwirkung von SO_2Cl_2 auf Mercaptane bei tiefen Temperaturen 161

1. Umsetzung von SO_2Cl_2 mit Silber-n-Butylmercaptid	161
2. Umsetzung von SO_2Cl_2 mit n-Butylmercaptan bei -80°	162

VI. Anhang: Orientierende Versuche 163

1. Zerfall von Butylsulfansulfonsäurechlorid	163
2. Geschwindigkeit der Thiolyse von Thionylchlorid	164

D. Zusammenfassung 166

E. Literaturverzeichnis 171

A. Aufgabenstellung

Unsere Kenntnisse über das Verhalten der Halogenverbindungen der Schwefelsäure gegenüber Schwefelwasserstoff und anderen S-H-haltigen Verbindungen sind bisher noch außerordentlich lückenhaft. Dazu kommt noch, daß die spärlichen Angaben darüber in der Literatur sich häufig widersprechen. Es war Zweck vorliegender Arbeit, das Verhalten von Sulfurylchlorid gegenüber Schwefelwasserstoff und seinen Derivaten eingehend zu untersuchen. Dabei war es besonders interessant, die Existenzmöglichkeit von Verbindungen nachzuprüfen, die 3 kettenförmig verbundene Schwefelatome in ihrem Molekül enthalten, von denen das mittlere S-Atom noch 1 oder 2 Sauerstoffatome trägt. Solche Stoffe konnten bisher noch nie erhalten werden.

Wegen der Kompliziertheit der auftretenden Reaktionsgemische, die neben in verschiedenen Oxydationsstufen auftretendem gebundenem Schwefel meist auch wechselnde Mengen elementaren Schwefel enthielten, mußte ein neues Analysenverfahren ausgearbeitet werden, welches die Unterscheidung chemisch gebundenen Schwefels von in diesen Verbindungen gelöstem elementarem Schwefel ermöglichte und das auf der Oxydation von trockenem Jodwasserstoff durch Schwefelverbindungen beruht.

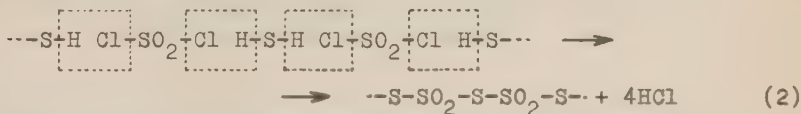
B. Beschreibung der Ergebnisse

I. Allgemeines und Literatur

In Analogie zur Hydrolyse des Sulfurylchlorids, bei der Schwefelsäure bzw. Chlorwasserstoff entsteht, wäre es denkbar, durch Thiohydrolyse unter geeigneten Bedingungen gemäß

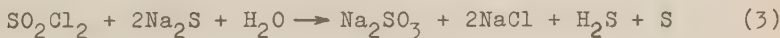


zu der bisher noch nicht bekannten Dithioschwefelsäure zu gelangen. Auch könnte Sulfurylchlorid mit Schwefelwasserstoff, etwa nach dem Reaktionsschema



unter HCl-Abspaltung und Bildung kettenförmiger Schwefelsauerstoffverbindungen reagieren.

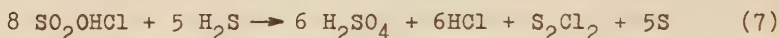
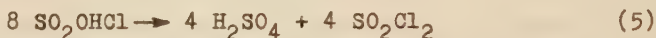
Es hat bisher nicht an Versuchen gefehlt, Sulfurylchlorid unter S-S-Verknüpfung mit Schwefelwasserstoff bzw. Natriumsulfid umzusetzen, um eventuell auf diesem Wege zur Dithioschwefelsäure zu gelangen. So wurde schon 1885 von E. COURANT und V.v. RICHTER ¹⁾ der Versuch unternommen, SO_2Cl_2 mit Na_2S im molaren Verhältnis 1 : 2 zum Natriumsalz der Dithioschwefelsäure umzusetzen. Die in wäßriger Lösung durchgeführte Reaktion führte aber zu Natriumthiosulfat, Natriumchlorid, Schwefelwasserstoff und Schwefel. Die Autoren nahmen an, daß primär Natriumsulfit nach der Gleichung



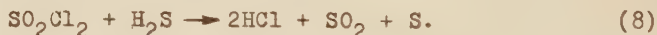
gebildet wird, welches mit dem gleichzeitig ausfallenden Schwefel nach



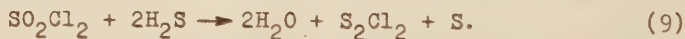
zu Natriumthiosulfat reagiert. Auch H.PRINZ ²⁾ führte Versuche mit dem Ziele durch: "Schwefel mit Schwefel zu verbinden", und setzte dazu u.a. Thionylchlorid und Chlorsulfonsäure mit Schwefelwasserstoff unter verschiedenen Bedingungen um. Die Reaktion der Chlorsulfonsäure mit gasförmigem Schwefelwasserstoff verläuft nach Meinung des Autors primär über Sulfurylchlorid (5), welches dann weiter mit Schwefelwasserstoff reagiert:



Nach A.BESSON ³⁾, der die Einwirkung verschiedener Wasserstoffverbindungen auf Sulfurylchlorid untersuchte, fand bei der Reaktion zwischen trockenem H_2S und SO_2Cl_2 im Bombenrohr bei Raumtemperatur folgende Reaktion statt:



Da aber noch geringe Mengen S_2Cl_2 und H_2O gefunden wurden, so wird auch noch folgender Reaktionsverlauf angenommen:



Das Verhalten zahlreicher anorganischer und organischer Verbindungen gegenüber flüssigem Schwefelwasserstoff bei Raumtemperatur im Druckrohr untersuchte G.N.QUAM ⁴⁾. Danach reagiert Sulfurylchlorid unter diesen Bedingungen sehr schnell zu nicht näher beschriebenen Reaktionsprodukten. Auch bei tiefen Temperaturen soll Sulfurylchlorid sich unter Reaktion in flüssigem Schwefelwasserstoff lösen, was aus Untersuchungen der Veränderung der Leitfähigkeit von D.Mc.INTOSH und E.H.ARCHIBALD ⁵⁾ geschlossen wird.

Aus den spärlichen, teilweise sich widersprechenden Literaturangaben ist zu ersehen, daß über die Reaktion zwischen Sulfurylchlorid und Schwefelwasserstoff noch relativ wenig bekannt ist. So war es Zweck nachfolgender Untersuchungen, das Verhalten von Sulfurylchlorid gegenüber Schwefelwasserstoff und einigen Schwefelwasserstoffderivaten unter verschiedenen Bedingungen, eingehender zu untersuchen.

II. Vorversuche

1. Einwirkung von SO_2Cl_2 auf H_2S bei Raumtemperatur in organischen Lösungsmitteln

Durch Einleiten von getrocknetem Schwefelwasserstoff bzw. Lösen von frisch destilliertem Sulfurylchlorid in wasserfreiem Benzol wurden Standardlösungen definierten Gehalts dargestellt.

Zur Umsetzung von H_2S mit SO_2Cl_2 in den molaren Verhältnissen 1 : 1 (Versuch 1), 2 : 1 (Versuch 2) und 1 : 2 (Versuch 3) wurden entsprechende Anteile der Standardlösungen in kleinen Kolben zusammen gegeben und die sofort gut verschlossenen Gefäße bei Raumtemperatur stehen gelassen.

Bei allen Ansätzen trat schon nach kurzer Zeit Gelbfärbung der Lösung ein und nach wenigen Stunden begannen sich die Lösungen der 3 Ansätze zu trüben, wobei die Gelbfärbung im Verlaufe der Zeit intensiver wurde. Nach 24 Stunden Reaktionszeit wurden die Gefäße geöffnet und das Lösungsmittel bei 20°C im Wasserstrahlvakuum abgezogen. Während bei Ansatz 1 hauptsächlich Chlorwasserstoff, Schwefeldioxyd und teilweise plastischer Schwefel als Reaktionsprodukte nachgewiesen werden konnten, schienen sich bei Ansatz 2 außerdem noch geringe Mengen Wasser gebildet zu haben, die in Form eines Tropfens konzentrierter Salzsäure vorlagen. Bei Ansatz 3 verblieb nach Abziehen des Lösungsmittels + HCl , SO_2 und auch geringen Mengen SO_2Cl_2 hauptsächlich Schwefel von schmieriger Konsistenz mit

einem typischen Geruch nach Schwefelhalogenverbindungen.

2. Einwirkung von SO_2Cl_2 auf flüssiges H_2S bei -78°C

Sulfurylchlorid löst sich in wasserfreiem flüssigem Schwefelwasserstoff bei -78°C ohne sichtliche Reaktion (Versuch 4). Selbst nach 5 Tagen Aufbewahren einer solchen Lösung bei -78°C war weder eine Verfärbung, noch eine Trübung der Lösung zu beobachten und nach Abziehen des Schwefelwasserstoffs konnte das Sulfurylchlorid unverändert wieder gewonnen werden. Sulfurylchlorid reagiert also unter diesen Bedingungen nicht oder nur äußerst langsam mit flüssigem Schwefelwasserstoff.

Setzt man jedoch einer Lösung von Sulfurylchlorid in flüssigem Schwefelwasserstoff etwas Äther zu, so beginnt alsbald Reaktion unter Gelbfärbung der Lösung und Trübung von ausflockendem Schwefel (Versuch 5).

3. Einwirkung von SO_2Cl_2 auf flüssiges H_2S bei Raumtemperatur

Während Sulfurylchlorid mit flüssigem Schwefelwasserstoff bei -78°C nicht oder nur äußerst langsam reagiert, tritt bei Raumtemperatur relativ schnell eine sichtliche Reaktion ein (Versuch 6). Erwärmt man nämlich eine Lösung von Sulfurylchlorid in flüssigem Schwefelwasserstoff im Druckrohr langsam auf Raumtemperatur, so färbt sich die Lösung zusehends gelb und trübt sich langsam durch ausfallenden Schwefel. Nach mehreren Tagen haben sich in der anfangs homogenen Lösung deutlich 3 Schichten abgeschieden, von denen die oberste flüssige und gelblich gefärbte Phase als flüssiger Schwefelwasserstoff, die mittlere klare und farblose Phase als stark konzentrierte wässrige Salzsäure identifiziert werden konnte, während sich am Boden des Druckrohres eine viskose, ölige und dunkelgelb ge-

färbte Substanz befand, die noch von festem Schwefel durchsetzt war.

4. Diskussion der Versuchsergebnisse

In allen Fällen konnten nach einer Reaktion zwischen Sulfurylchlorid und Schwefelwasserstoff sowohl in organischen Lösungsmitteln, wie auch bei tiefen Temperaturen nach Zusatz eines polaren Lösungsmittels oder im Druckrohr bei Raumtemperatur Reaktionsprodukte beobachtet werden, bei denen neben Verbindungen des Schwefels auch stets elementarer Schwefel vorlag. Dadurch wurde eine Identifizierung der Reaktionsprodukte sehr erschwert bzw. oft unmöglich gemacht, da die Trennung des elementaren Schwefels von Schwefelverbindungen mit physikalischen oder auch chemischen Methoden in den meisten Fällen auch gleichzeitig eine Veränderung der Zusammensetzung der an sich oft recht unstabilen Schwefelverbindungen (z.B. Sulfanen oder den "niederen Schwefeloxyden") hervorrufen kann.

So wurde es zunächst notwendig, zur Lösung dieser Probleme eine Methode aufzusuchen, die es gestattet, Schwefelverbindungen neben gleichzeitig elementar vorliegendem Schwefel hinreichend charakterisieren zu können. Läßt man z.B. unter geeigneten Bedingungen wasserfreien Jodwasserstoff auf Verbindungen des Schwefels einwirken, so können aus der Reaktion oft wertvolle Schlüsse auf die Natur der zu untersuchenden Verbindung gezogen werden. So wurde in der sogenannten "Jodwasserstoffmethode", welche im folgenden Abschnitt eingehend beschrieben wird, ein Verfahren ausgearbeitet, welches zur Lösung komplizierter analytischer Verhältnisse in der Chemie des Schwefels mit Erfolg herangezogen werden kann.

III. Bestimmungsmethode für chemisch gebundenen Schwefel
und seine Oxydationsstufe neben elementarem Schwefel
durch Einwirkung von wasserfreiem Jodwasserstoff

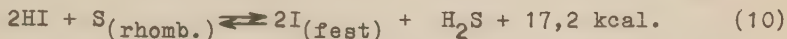
1. Literatur und Allgemeines

Die Reaktionen des freien Jodwasserstoffs lassen sich in 2 Gruppen einteilen. Die eine Reaktionsart ist dadurch charakterisiert, daß undissoziierter Jodwasserstoff durch Addition an Verbindungen wie Ammoniak, Wasser oder Äther Jodidionen bildet oder daß der Wasserstoff des Jodwasserstoffmoleküls durch Metalle ersetzt wird. Die andere Reaktionsart ist durch die große Zerfallsneigung des Jodwasserstoffs bedingt und hat die reduzierende Wirkung des Jodwasserstoffs bzw. die Oxydation zu Jod zur Folge.

Schon relativ lange sind Reaktionen zwischen Jodwasserstoff und Schwefel bzw. Schwefelverbindungen bekannt und untersucht worden, die zum größten Teil auf der reduzierenden Wirkung des Jodwasserstoffs beruhen. Dabei kam der Jodwasserstoff in verschiedenen Formen zur Anwendung, so in verdünnter oder konzentrierter wäßriger Lösung, als wasserfreier gasförmiger Jodwasserstoff oder auch wasserfrei und verflüssigt bei tieferen Temperaturen. Verschiedentlich wurden auch Lösungen von Jodwasserstoff in wasserfreier Ameisensäure (in Form einer Suspension bzw. Lösung von Kaliumjodid in 100 proz. Ameisensäure) oder in inerten organischen Lösungsmitteln, wie z.B. Tetrachlorkohlenstoff oder Benzol eingesetzt. Während viele dieser Arbeiten präparative Ziele hatten, wie etwa die Darstellung definierter Schwefel-Jodverbindungen, galten andere Untersuchungen analytischen Problemen.

Das Verhalten von elementarem Schwefel gegenüber gasförmigem Jodwasserstoff bzw. wäßrigen HI-Lösungen war Gegenstand zahlreicher Untersuchungen. So reagieren Jodwasserstoff bzw. konzentrierte Jodwasserstofflösungen nach Untersuchungen von S.P.HAUTEFEUILLE ⁶⁾, M.BERTHELOT ^{7,8,9)} und F.POLLITZER ¹⁰⁾

mit elementarem Schwefel unter Jodausscheidung und Bildung von Schwefelwasserstoff. Nach F.POLLITZER liegt das Gleichgewicht der Reaktion

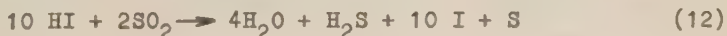


bei gasförmigem Jodwasserstoff nahezu ganz auf seiten des Schwefelwasserstoffs. In wäßriger Lösung mit mehr als 50 % Jodwasserstoff verläuft die Reaktion im gleichen Sinne, dagegen in verdünnten Jodwasserstofflösungen umgekehrt. Auch flüssiger Schwefelwasserstoff soll nach R.S.NORRIS und F.G.COTTRELL ¹¹⁾ elementaren Schwefel unter Ausscheidung von Jod und Bildung von Schwefelwasserstoff lösen.

Die Reaktion zwischen Schwefeldioxyd und Jodwasserstoff wurde von mehreren Autoren unter verschiedenen Reaktionsbedingungen immer wieder untersucht. Nach J.VOLLHARD ¹²⁾ reagiert Schwefeldioxyd mit konzentrierten wäßrigen Jodwasserstofflösungen nach folgender Gleichung:



Auch P.T.AUSTEN ¹³⁾ fand bei der Reaktion zwischen gasförmigem Jodwasserstoff und Schwefeldioxyd die Reaktionsprodukte Jod, Wasser, Schwefel und geringe Mengen Schwefelwasserstoff. Während beim Vermischen von flüssigem Jodwasserstoff mit flüssigem Schwefeldioxyd nach R.S.NORRIS und F.G.COTTRELL ¹¹⁾ folgende Reaktion stattfindet:



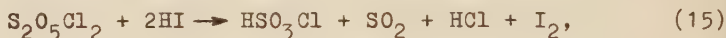
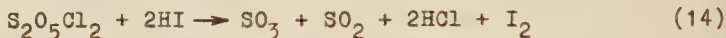
sollen Schwefeldioxyd und Jodwasserstoff im Gaszustand nicht oder nur sehr langsam reagieren.

Die Einwirkung von Jodwasserstoff auf Schwefelhalogenverbindungen wurde ebenfalls von mehreren Autoren untersucht. So stellte z.B. S.P.HAUTEFEUILLE ¹⁴⁾ fest, daß S_2Cl_2 bereits

bei Raumtemperatur von gasförmigem Jodwasserstoff zersetzt wird, wobei sich im wesentlichen Chlorwasserstoff, Schwefel und Jod ausscheiden. Bei Überschuß an Jodwasserstoff entsteht daneben noch Schwefelwasserstoff. Nach A.BESSON ¹⁵⁾ reagiert Thionylchlorid selbst bei der Temperatur einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz sehr heftig mit Jodwasserstoff gemäß



und Pyrosulfurylchlorid ¹⁶⁾ unter den gleichen Bedingungen nach

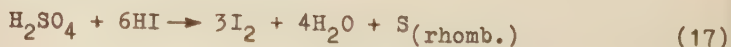


wobei die entstehende Chlorsulfonsäure dann Jodwasserstoff weiter oxydieren kann nach



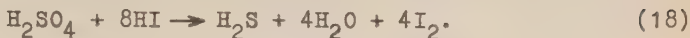
Die Reaktion muß aber nach Meinung des Verfassers noch weiter gehen, da sich auch Schwefel und Schwefelwasserstoff im Reaktionsprodukt finden.

Zahlreich sind die Untersuchungen über die Einwirkung von Jodwasserstoff auf Schwefelsäure bzw. Salze der Schwefelsäure. Nach G.BRUYLANTS ¹⁷⁾ reagiert Schwefelsäure mit Jodwasserstoff unter Ausscheidung von Jod und Reduktion der Säure zu Schwefeldioxyd. Während D.F.SMITH und J.E.MAYER ¹⁸⁾ das Gleichgewicht



unter verschiedenen Konzentrationsbedingungen untersuchten, stellte F.BUSH ¹⁹⁾ bei ähnlichen Untersuchungen fest, daß bei hoher Jodwasserstoffkonzentration die Schwefelsäure quantitativ

zu Schwefelwasserstoff reduziert werden kann, gemäß

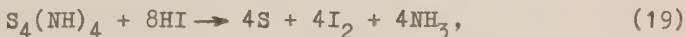


Die Einwirkung konzentrierter Jodwasserstoffsäure auf schwerlösliche Sulfate untersuchte E.R.CALEY ²⁰⁾, wonach bei CaSO_4 , SrSO_4 und auch BaSO_4 in der Hitze die den Salzen zugrunde liegende Schwefelsäure unter Jodausscheidung zu H_2S reduziert wird. Auch gasförmiger Jodwasserstoff reagiert nach Untersuchungen von F.EPHRAIM und A.SCHÄFER ²¹⁾ mit Ag_2SO_4 , CuSO_4 und HgSO_4 unter Jodausscheidung und Bildung von Schwefelwasserstoff.

Während die oben beschriebenen Umsetzungen mehr allgemeinen Untersuchungen dienten, verwendeten verschiedene Autoren die Reaktion zwischen Jodwasserstoff und Verbindungen des Schwefels speziell zur analytischen Charakterisierung von Schwefelverbindungen.

So setzten H.STAMM und H.WINTZER ²²⁾ für ihre Untersuchungen des Dimethylsulfit's Lösungen oder Suspensionen von Kaliumjodid in Methanol, Äthanol, Äther, Dioxan, Chloroform und Schwefelkohlenstoff ein, welche mit Chlorwasserstoff angesäuert wurden. Auch Lösungen von Kaliumjodid in Eisessig bzw. wasserfreier Ameisensäure wurden zu quantitativen Untersuchungen herangezogen.

Die Methode der Einwirkung von in wasserfreier Ameisensäure gelöstem Kaliumjodid auf Schwefelverbindungen wurde von M.GOEHRING ²³⁾ zur Bestimmung der Oxydationszahl des Schwefels, vorzüglich in Schwefel-Stickstoffverbindungen, herangezogen. So ergab Tetrahydroschwefelstickstoff mit Jodwasserstoff folgende Reaktion:



was einer Oxydationsstufe des Schwefels von +2 entspricht.

Die Einwirkung von Jodwasserstoff nach der gleichen Methode auf Heptaschwefelimid verläuft nach M.GOEHRING ²⁴⁾ gemäß



Auch wurden von M.GOEHRING ²⁵⁾ dargestellte N,N'-Dialkyl-cyclotetraschwefeldiimid-Verbindungen mit Jodwasserstoff nach der gleichen Methode untersucht, die wie folgt reagierten:



H.STAMM und K.D.WIEBUSCH ²⁶⁾ untersuchten nach der gleichen Methode das Verhalten von "Polyschwefeloxydösungen" gegenüber Jodwasserstoff. Die Reaktion, die zur Bestimmung des Oxydationswertes der in der Lösung vorliegenden Schwefelverbindung herangezogen wurde, verläuft nach Angabe der Verfasser nach



Diese Reaktion wurde von A.R.V.MURTHY ²⁷⁾ genauer untersucht. Der Autor kam aufgrund verschiedener Beobachtungen zu dem Schluß, daß die Reaktion (22) komplizierter verlaufen muß, als H.STAMM und K.D.WIEBUSCH angaben. So fand sich unter den Reaktionsprodukten auch Schwefelwasserstoff. Die Beobachtung einerseits, daß Schwefelverbindungen durch Jodwasserstoff teilweise bis zum Schwefelwasserstoff reduziert werden können und die Tatsache andererseits, daß das durch die Oxydation des Jodwasserstoffs ausgeschiedene Jod in Anwesenheit von Wasser mit Schwefelwasserstoff reagiert, hat den Autor veranlasst, auf wäßrige HI-Lösungen ganz zu verzichten und seine Untersuchungen mit gasförmigem trockenem Jodwasserstoff durchzuführen. Als Lösungsmittel für die zu untersuchenden Schwefelverbindungen wurden Tetrachlorkohlenstoff oder Benzol verwendet, da in diesen Substanzen nach Untersuchungen von M.R.A.RAO und B.S.RAO ²⁸⁾ bei Ausschluß von Wasser elementares

Jod neben Schwefelwasserstoff beständig ist.

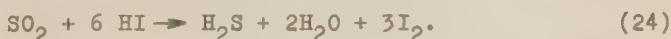
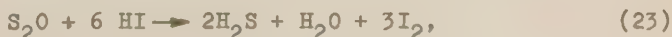
A.R.V.MURTHY hat für seine Untersuchungen über die Reaktion von gasförmigem Jodwasserstoff und Schwefelverbindungen folgend kurz beschriebene Versuchsanordnung verwendet:

Ein als Reaktionsgefäß dienender Kolben wird evakuiert und trockener, gasförmiger Jodwasserstoff bis zu einem Druckanstieg von ca. 500 mm Hg eingeleitet. Die zu untersuchende Schwefelverbindung wird in wasserfreiem Tetrachlorkohlenstoff oder Benzol gelöst und ebenfalls in das mit Jodwasserstoff gefüllte Reaktionsgefäß überführt. Nach Beendigung der Reaktion wurde trockener Stickstoff (oder Wasserstoff) durch die Tetrachlorkohlenstofflösung geleitet, um den entstandenen Schwefelwasserstoff in eine Vorlage zu spülen, die eine Suspension von $\text{Cd}(\text{OH})_2$ in 2 n NaOH enthielt. Das gebildete CdS wurde jodometrisch bestimmt. Das bei der Reaktion ausgeschiedene Jod blieb dabei in Tetrachlorkohlenstoff gelöst und wurde nach Ausschütteln mit einer wäßrigen Kaliumjodidlösung in der wäßrigen Phase mit eingestellter Thiosulfatlösung ermittelt.

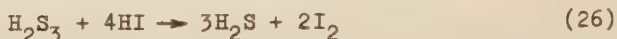
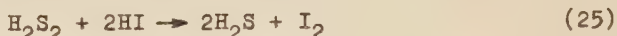
Voraussetzung für den eindeutigen Verlauf einer Reaktion im Sinne einer quantitativen Reduktion der Schwefelverbindung zu Schwefelwasserstoff ist das Einsetzen eines mindestens 10-fachen Überschusses an Jodwasserstoff und das Einhalten einer Konzentration der zu untersuchenden Schwefelverbindung in der Größenordnung von ca. $10 \cdot 10^{-6}$ Mol pro Gramm Lösungsmittel.

Nach dieser Methode untersuchte A.R.V.MURTHY folgende Verbindungen: Schwefel-Sauerstoffverbindungen, Sulfane, Schwefel-Halogenverbindungen, Schwefel-Stickstoffverbindungen und einige Ester der thioschwefligen Säure.

An Schwefel-Sauerstoffverbindungen wurden S_2O und SO_2 ²⁷⁾ untersucht, die wie folgt reagierten:



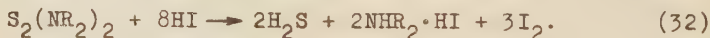
Die Umsetzung von Di- und Trisulfan ²⁹⁾ mit Jodwasserstoff verlief quantitativ nach



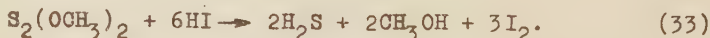
An Schwefel-Halogenverbindungen wurden untersucht: Schwefeldichlorid, Dischwefeldichlorid, Thionylchlorid und Sulfurylchlorid ³⁰⁾. Die Reaktionen verliefen quantitativ im Sinne von (27), (28), (29) und (30):



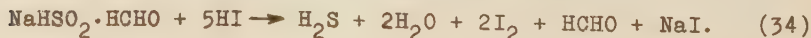
Als Beispiel für die Reaktion von Schwefelstickstoffverbindungen ²⁹⁾ sei die Reaktion von Schwefelstickstoff und Tetraäthyl-dithioamin mit Jodwasserstoff aufgeführt:



Die Reaktion von Methylthiosulfit mit Jodwasserstoff ³¹⁾ verlief wie folgt:



Schließlich sei noch erwähnt, daß A.R.V.MURTHY seine Untersuchungen mit der Jodwasserstoffmethode auch noch auf einige Schwefelverbindungen ausdehnte, die nicht in Tetrachlorkohlenstoff löslich sind und als Suspensionen eingesetzt wurden ³²⁾. So reagierte z.B. Rongalit mit Jodwasserstoff nach



Auch soll bei der Behandlung der wasserfreien Natriumsalze der Thioschwefelsäure, Dithionsäure und Tetrathionsäure mit gasförmigem Jodwasserstoff der Gesamtschwefel quantitativ zu Schwefelwasserstoff reduziert werden.

Alle oben aufgeführten Reaktionen verlaufen auch dann quantitativ im Sinne der angegebenen Reaktionsgleichungen, wenn gleichzeitig neben den eingesetzten Verbindungen auch Schwefel in elementarer Form vorliegt, welcher unter diesen Versuchsbedingungen nach Angaben des Autors ^{27; 29)} nicht mit Jodwasserstoff reagiert.

A.R.V.MURTHY ³³⁾ fasst die Ergebnisse seiner Untersuchungen folgendermaßen zusammen:

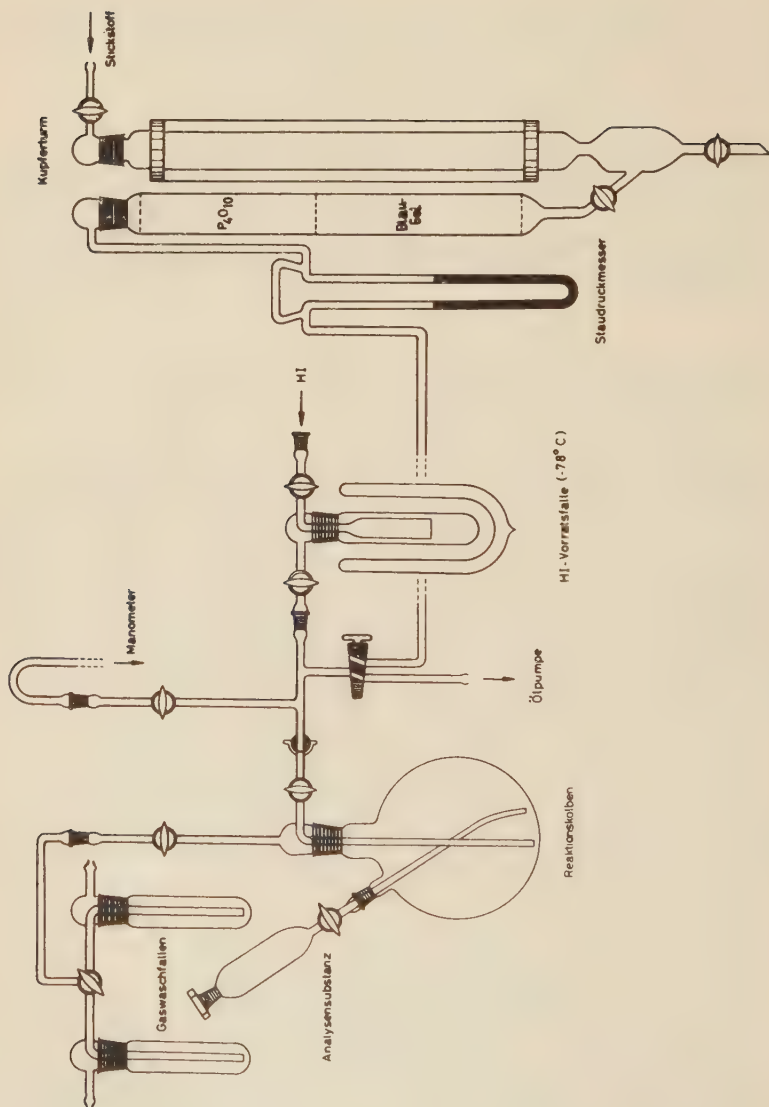
In Abwesenheit von Wasser besitzt Jodwasserstoff gegenüber Schwefelverbindungen eine starke Reduktionskraft. Der Sauerstoff in einer Schwefelverbindung reagiert unter gleichzeitiger Freisetzung von 2 Äquivalenten Jod zu Wasser. Elemente wie Stickstoff und Halogene werden zu ihren entsprechenden Hydriden umgesetzt unter Freisetzung äquivalenter Mengen Jod. Der Schwefel in seinen Verbindungen wird bis zur Stufe des Schwefelwasserstoffs reduziert, während für jedes gebildete H_2S -Molekül 2 Äquivalente Jod in Freiheit gesetzt werden.

Da elementarer Schwefel von Jodwasserstoff bei Raumtemperatur unter den gegebenen Bedingungen nicht angegriffen wird, ist es möglich, beigemengten elementaren Schwefel in Schwefelverbindungen gesondert zu bestimmen.

2. Beschreibung der Methode

a. Apparatur

Da aus den Berichten von A.R.V.MURTHY weder Daten über die Dimensionen der von ihm verwendeten Apparatur, noch über die Absolutmengen der zur Reaktion eingesetzten Substanzen zu



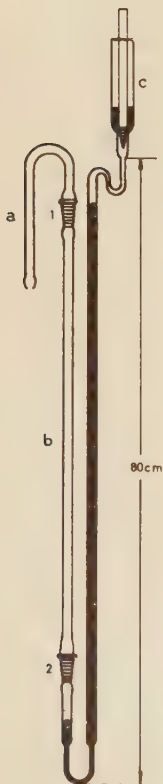
Abbild. 1

entnehmen sind, wird nachfolgend eine detaillierte Beschreibung der hier verwendeten Versuchsanordnung und der Versuchsdurchführung gegeben, zumal sich bei den ersten Versuchen herausstellte, daß die Methode mit einer Reihe möglicher Fehlerquellen behaftet ist, welche die erzielten Versuchsergebnisse weitgehend verfälschen können. Zur Durchführung der weiter unten beschriebenen Versuche hat sich folgende Versuchsanordnung als zweckmäßig erwiesen:

Als Reaktionsgefäß diene ein mit Normalschliffen ausgestatteter Zweihalskolben von ca. 500 ml Inhalt (vgl. Abbild. 1; S. 15). Der kleinere seitliche Halsansatz (NS 14,5) diene zum Aufsetzen eines Tropftrichters, der die zu untersuchende Schwefelverbindung in Tetrachlorkohlenstoff (oder Benzol) gelöst, aufnimmt. Auf dem mittleren großen Schliff (NS 29) ist ein mit einem Einleitungsrohr und Ableitungsrohr versehener Schliffaufsatz gesetzt. Das bis zum Boden des Reaktionskolbens reichende Einleitungsrohr dient zum Evakuieren des Reaktionsgefäßes, als Einlass des Jodwasserstoffs aus der Vorratsfalle und schließlich nach beendeter Reaktion zum Durchleiten des Stickstoffs, um den durch die Reduktion gebildeten Schwefelwasserstoff (und den noch im Überschuß vorhandenen Jodwasserstoff) durch das Ableitungsrohr aus dem Reaktionsraum zu entfernen. Das Ableitungsrohr ist durch eine Schliffverbindung mit 2 Gaswaschfallen verbunden, die mit einem entsprechend geschalteten Hahn wechselseitig zum Auffangen der gasförmigen Produkte dienen.

Ein zwischen Reaktionsgefäß und HI-Vorratsfalle eingesetztes Zwischenstück verbindet die Apparatur mit der Ölpumpe, der Stickstoffzuleitung und einem Manometer, das die Überprüfung der Druckverhältnisse und die Berechnung der eingesetzten Jodwasserstoffmenge erlaubt. Eine Kugelschliffverbindung zwischen Reaktionsgefäß und Apparaturteil erleichtert das spannungsfreie Einspannen und Entfernen des Kolbens vor und nach jedem Versuch.

Da beim Arbeiten mit Jodwasserstoff die Quecksilberfüllung eines Manometers rasch angegriffen wird und somit ein genaues Ablesen des Meniskus schon nach wenigen Versuchen infolge Quecksilberjodidausscheidung an der Rohrwandung nicht mehr möglich ist, wurde für die Versuchsanordnung eine Manometerform gewählt, die sich bei der Durchführung der Versuche gut bewährt hat. Zum Füllen des Manometers (vgl. Abbild. 2) wird das auf Schliff 1 aufgesetzte, gebogene Glasrohr (a) gegen einen entsprechenden Trichter ersetzt und das Manometer bis ca. zur halben Höhe mit Quecksilber gefüllt. Nun drückt man nach Aufsetzen von (a) mit Preßluft die Quecksilbersäule bis in das Gefäß (c), welches durch einen geschliffenen Glasstab nach unten verschlossen werden kann. Nach Verschluss von (c) entsteht durch Absinken der Hg-Säule ein Torricelli'sches Vakuum. Die Menge Hg wird so gewählt, daß bei normalem Luftdruck der untere Meniskus unterhalb Schliff 2 zu liegen kommt. So ist es leicht möglich, das durch Quecksilberjodid verunreinigte Rohr (b) nach Lösen der Schliffe zu entfernen und chemisch oder mechanisch zu reinigen, ohne jeweils das Manometer ganz entleeren bzw. neu füllen zu müssen. Auch läßt sich bei eventueller Verunreinigung die oberste Quecksilberschicht bei Schliff 2 leicht entfernen und ersetzen.



Abbild. 2

Der für die Versuche benötigte Stickstoff wurde durch einen zwischen Gasflasche und Apparatur geschalteten Kupferturm von restlichem Sauerstoff befreit. Der nach den Angaben von F.R. MEYER

und G. RONGE ³⁴⁾ gebaute Kupferturm wurde mit BTS-Katalysator gefüllt, der uns von der BADISCHEN ANILIN & SODAFABRIK (Ludwigshafen) zur Verfügung gestellt wurde und anderen Sauerstoffabsorptionsmitteln überlegen ist, da der Katalysator schon bei Raumtemperatur einen Wirkungsgrad besitzt, den z.B. eine für Laboratoriumszwecke vorgeschlagene Kupferturmfüllung aus Kupfer und Infusorienerde erst bei 200°C erreicht ³⁵⁾. In einem dem Kupferturm nachgeschalteten Trockenrohr wurde der Stickstoff über "Blau-Gel" und Phosphorpenoxyd getrocknet. Ein anschließend zwischen Gasreinigungsteil und Reaktionskolben geschalteter Staudruckströmungsmesser, der auf N₂ geeicht wurde, erlaubte die genaue Einregulierung der Strömungsgeschwindigkeit des Gases.

Die ganze Apparatur ist so aufgebaut, daß sie jederzeit nach Lösen der Schliffverbindungen leicht zu reinigen ist, was durch die relativ leichte Zersetzlichkeit des gasförmigen Jodwasserstoffs öfters notwendig werden kann. Zum Dichten der Schliffteile hat sich am Besten Vaseline bewährt, da es eine bedeutend geringere Zersetzung des gasförmigen Jodwasserstoffs bewirkte als andere, versuchsweise verwendete Schliff-Fette.

b. Darstellung von wasserfreiem Jodwasserstoff

Der für die durchgeführten Versuche benötigte wasserfreie Jodwasserstoff wurde durch Entwässern von konzentrierter wässriger Jodwasserstofflösung gewonnen.

70 proz. Jodwasserstofflösung wurde aus einem Tropftrichter langsam in eine Schliff-Falle getropft, die mit P₄O₁₀ auf Raschigringen gefüllt war. Zur Abführung der bei der Entwässerung abgegebenen Reaktionswärme wurde die Falle während der Reaktion auf -10° bis -15°C gekühlt. Nach Beendigung des Zutropfens wurde die Falle zur Steigerung der Ausbeute langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Zur weiteren Trocknung wurde der

HI-Strom durch ein mit $P_{40_{10}}$ und Raschigringen gefülltes Trockenrohr geleitet. Da sich Jodwasserstoff trotz vorsichtigen Arbeitens fast immer zu einem geringen Teil unter Jodausscheidung zersetzt, wurde der HI-Strom anschließend durch eine auf -16°C gekühlte Falle geleitet, um den größten Teil des durch Zersetzung ausgeschiedenen Jods festzuhalten. Der so erhaltene Jodwasserstoff wurde anschließend mit flüssiger Luft ausgefroren und nochmals im Öl-Pumpenvakuum bei ca. -35°C destilliert und bei -78°C in einer mit der Apparatur verbundenen Vorratsfalle aufbewahrt.

c. Versuchsdurchführung

Wenn nicht in der weiter unten folgenden Beschreibung der Versuche anders vermerkt ist, wurde zur Durchführung der Reaktionen wie folgt verfahren:

Die zu untersuchende Schwefelverbindung wurde in wasserfreiem Tetrachlorkohlenstoff oder Benzol gelöst und in den auf das Reaktionsgefäß seitlich aufgesetzten Tropftrichter gegeben. Anschließend wurde die zuvor sorgfältig gereinigte Apparatur mit Stickstoff gespült und nach Verdrängung des Luftsauerstoffs mit der Öl-Pumpe evakuiert. Die vor dem Evakuieren mit flüssiger Luft gekühlte HI-Vorratsfalle wird nun vorsichtig so lange erwärmt, bis die berechnete Menge Jodwasserstoff in das Reaktionsgefäß destilliert ist, wovon man sich durch jeweils kurzes Öffnen des Manometerhahns überzeugt. Die Jodwasserstoffkonzentration betrug bei allen Versuchen mindestens das 10-fache der stöchiometrisch für die zu erwartende Reaktion benötigten Menge.

Nun läßt man die Tetrachlorkohlenstofflösung in das Reaktionsgefäß einlaufen, das noch unter leichtem Unterdruck steht, und spült mit einer entsprechenden Menge an Tetrachlorkohlenstoff nach, wobei darauf zu achten ist, daß keine Luft mit in das Reaktionsgefäß einströmt. Bei schnell verlaufenden Reak-

tionen (an der spontan einsetzenden Jodausscheidung erkennbar) wurde im allgemeinen schon nach ca. 10 Minuten Stickstoff in das Reaktionsgefäß eingeleitet. Nach erfolgtem Druckausgleich, der durch Öffnen des Manometerhahnes überprüft werden kann, wird der Weg zu den Gaswaschfallen durch Öffnen des entsprechenden Hahnes freigegeben und der entstandene Schwefelwasserstoff und das im Überschuß vorliegende HI aus dem Reaktionsgefäß durch den Stickstoffstrom entfernt. Mit Hilfe des Staudruckströmungsmessers wurde der Stickstoffstrom so einreguliert, daß pro Stunde ca. 5 - 6 Liter Stickstoff in gleichmäßigem Strom durch die Reaktionslösung perlen. Bei den Dimensionen der verwendeten Versuchsanordnung genügte 2 stündiges Durchleiten von N_2 , um die gasförmigen Produkte quantitativ aus dem Reaktionsraum zu entfernen und in die Gaswaschfallen überzuführen.

Zur Überprüfung der Beendigung des Versuches wurde jeweils nach 2 Stunden Durchleiten von N_2 durch die Apparatur von Gaswaschfalle I auf II umgeschaltet und nochmals ca. 15 Minuten Stickstoff durch die Apparatur geleitet, bis kein Schwefelwasserstoff mehr nachweisbar war.

Die unter Lichtausschluß durchgeführten Reaktionen wurden in einem Kolben aus Braunglas durchgeführt, der einen ausreichenden Lichtschutz gewährleistete, wie weiter unten beschriebene Versuche aufzeigen.

d. Quantitative Bestimmung der Reaktionsprodukte

α. Bestimmung des Schwefelwasserstoffs

Der jeweils bei der Reaktion zwischen Jodwasserstoff und einer Schwefelverbindung entstandene Schwefelwasserstoff wurde als CdS ausgefällt und jodometrisch bestimmt.

Der Schwefelwasserstoff und Jodwasserstoff mit sich führende Stickstoffstrom wird durch eine Gaswaschfalle geleitet,

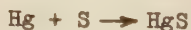
die frisch gefälltes $\text{Cd}(\text{OH})_2$ in Kalilauge enthält. Die Suspension wurde jeweils vor Versuchsbeginn durch Versetzen von 40 ml 1 proz. CdSO_4 -Lösung mit 25 - 30 ml 10 proz. Kalilauge in der Gaswaschfalle frisch zubereitet. Die Konzentrationen genügen zur quantitativen Bindung des entstandenen Schwefelwasserstoffs. Andererseits vermag der von der Reaktion noch unverbrauchte Jodwasserstoff die Lösung nicht zu neutralisieren oder gar anzusäuern. Der CdS-Niederschlag wurde nach dem Filtrieren und Auswaschen samt Filter unter kräftigem Umschwenken in überschüssige salzsaure $n/10 \text{ KI}_3$ -Lösung gegeben, welche nach ca. 15 Minuten Stehen mit $n/10$ Thiosulfat zurücktitriert wurde.

β. Bestimmung des ausgeschiedenen Jods

Das bei der Reaktion zwischen Jodwasserstoff und einer Schwefelverbindung ausgeschiedene Jod, das im Tetrachlorkohlenstoff in Lösung verblieb, wurde mit einer wäßrigen KI-Lösung ausgeschüttelt und mit $n/10$ Thiosulfat titriert. In den meisten Fällen genügte ein 3 maliges Ausschütteln der Jod-Tetrachlorkohlenstofflösung mit jeweils 30 ml einer 20proz. KI-Lösung, um das gelöste Jod quantitativ zu extrahieren. Sollte in der Reaktionslösung außer Jod noch Schwefel bestimmt werden, so wurden zur Jodbestimmung nur aliquote Teile der Lösung verwendet.

γ. Bestimmung des elementaren Schwefels

Da die von A.R.V.MURTHY vorgeschlagene Bestimmung von in Tetrachlorkohlenstoff gelöstem Schwefel ³⁶⁾ durch Ausschütteln mit metallischem Quecksilber und Bestimmung des nach



(35)

gebildeten Quecksilbersulfids in Form des bei dessen Umsetzung

mit Jodwasserstoff nach



entstandenen Schwefelwasserstoffs zu umständlich und zu zeitraubend war, wurde hier mit Vorteil die Schwefelbestimmung durch Sulfitabbau in homogener Phase nach M.SCHMIDT und G.TALSKY ³⁷⁾ verwendet.

Allgemein wurden zur Durchführung der Schwefelbestimmung bis zu 10 ml der auf Schwefelgehalt zu untersuchenden Tetrachlorkohlenstofflösung in einen Titrierkolben gegeben, mit ca. 10 ml einer 1m Natriumsulfitlösung versetzt und zu der heterogenen Mischung unter kräftigem Umschwenken so lange Äthanol zugefügt, bis sich die Phasen homogenisieren. Eventuell ausfallendes Natriumsulfit kann durch vorsichtigen Wasserzusatz wieder in Lösung gebracht werden. Nach Zugabe von 10 ml 35 proz. Formalinlösung und Verdünnen mit H_2O auf 300 ml wurde nach Ansäuern mit 3 ml Eisessig ein Überschuß an $n/10 \text{ KI}_3$ zugegeben und mit $n/10$ Thiosulfat zurücktitriert. 1 ml $n/10 \text{ KI}_3$ entspricht 3,2 mg Schwefel.

Gleichzeitig neben Schwefel vorliegendes Jod, wie es bei den Reaktionslösungen fast durchwegs der Fall war, stört die Schwefelbestimmung nicht, wenn der Natriumsulfitüberschuß so groß ist, daß nach der sehr schnell verlaufenden Reaktion zwischen Jod und Sulfit noch genügend Natriumsulfit in Lösung ist, um quantitativ mit Schwefel zu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ reagieren zu können.

3. Durchführung von Testversuchen

a. Allgemeines

Um die oben beschriebene Versuchsanordnung zu überprüfen, wurden mit der Apparatur einige Umsetzungen durchgeführt, die schon von A.R.V.MURTHY eingehend untersucht worden waren. Für die Umsetzung mit Jodwasserstoff wurden für diesen Zweck

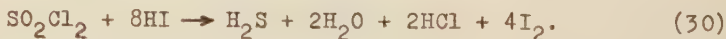
Schwefelverbindungen ausgewählt, die leicht in chemisch reinem Zustand zu erhalten waren und deren analytische Bestimmung keine allzugroßen Schwierigkeiten bereitete.

So gelangten in den folgenden Versuchen Sulfurylchlorid, Dischwefeldichlorid, Schwefeldioxyd und Sulfurylchlorid + elementarer Schwefel, gelöst in Tetrachlorkohlenstoff oder Benzol, zum Einsatz. Der Überschuß an Jodwasserstoff betrug fast immer das 8 - 12-fache der jeweils für die Reaktion geforderten stöchiometrischen Menge, während die Lösung mit wenigen Ausnahmen in einem Konzentrationsbereich von ca. $1 - 15 \cdot 10^{-6}$ Mol Substanz pro g Lösungsmittel lag.

b. Umsetzung von SO_2Cl_2 mit Jodwasserstoff

Zur Durchführung der Reaktion zwischen SO_2Cl_2 und Jodwasserstoff wurde eine SO_2Cl_2 -Tetrachlorkohlenstofflösung hergestellt mit einer Konzentration von $4,67 \cdot 10^{-6}$ Mol Sulfurylchlorid pro g Lösungsmittel.

Zum Einsatz gelangten zunächst 0,2608 mMol Sulfurylchlorid, die mit dem überschüssigen Jodwasserstoff augenblicklich unter Jodausscheidung reagierten. Die quantitative Bestimmung des entstandenen Schwefelwasserstoffs sowie des ausgeschiedenen Jods ergab, daß bei der Umsetzung von 0,2608 mMol SO_2Cl_2 mit überschüssigem HI 0,2590 mMol H_2S und 1,040 mMol I_2 entstanden sind (Versuch 7a-d). Das Molverhältnis von $\text{H}_2\text{S} : \text{I}_2 = 1 : 4,02$ entspricht in guter Übereinstimmung der für diese Reaktion geforderten Gleichung:



Der durch die Reduktion von SO_2Cl_2 gebildete Schwefelwasserstoff betrug 99,3 % des auf die Einwaage berechneten Wertes, was den quantitativen Verlauf der Umsetzung beweist.

Ein Parallelversuch und ein weiterer, mit der doppelten Menge an Sulfurylchlorid durchgeführter Versuch ergaben ähnlich gute Werte.

Erst bei dem Versuch, relativ kleine Mengen an Sulfurylchlorid mit Jodwasserstoff umzusetzen, traten größere Abweichungen von den berechneten Werten auf. So konnten bei einem Umsatz von 7,04 mg (0,52 mMol) SO_2Cl_2 nur 92,4 % des zu erwartenden Schwefelwasserstoffs gefunden werden. Auch das Verhältnis $\text{H}_2\text{S} : \text{I}_2 = 1 : 4,27$ zeigt eine stärkere Abweichung vom theoretischen Wert. Die Werte dieser Versuche sind in Tabelle I (S.27) zusammengestellt.

c. Umsetzung von S_2Cl_2 mit Jodwasserstoff

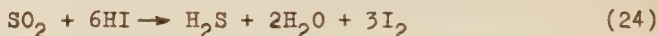
Zur Durchführung der Reaktion wurde durch Auflösen von frisch destilliertem Dischwefeldichlorid in Tetrachlorkohlenstoff eine Lösung mit einer Konzentration von $6,37 \cdot 10^{-6}$ Mol S_2Cl_2 pro g Lösungsmittel dargestellt und insgesamt 0,356 mMol S_2Cl_2 in den Versuch eingesetzt. Auch hier verlief die Reaktion mit Jodwasserstoff unter spontaner Jodausscheidung. Gemäß der Gleichung



wurden nach Beendigung der Reaktion 0,712 mMol H_2S und 1,080 mMol Jod ermittelt, die in einem Verhältnis von 1 : 1,51 stehen. Der aus der Schwefelwasserstoffmenge berechnete Umsatz beträgt 100,0 % (Versuch 8a-b). Ein anschließend durchgeführter Parallelversuch ergab ähnliche Werte. Die Einzelwerte dieser beiden Versuche sind in Tabelle I (S.27) zusammengestellt.

d. Umsetzung von SO₂ mit Jodwasserstoff

Die Umsetzung von Schwefeldioxyd mit gasförmigem Jodwasserstoff wurde unter Verwendung von Benzol als Lösungsmittel durchgeführt. Durch Einleiten von trockenem SO₂ in Benzol und anschließender jodometrischen Gehaltsbestimmung wurde eine Lösung mit einer Konzentration von $14,9 \cdot 10^{-6}$ Mol SO₂ pro g Lösungsmittel hergestellt und insgesamt 0,655 mmol SO₂ mit überschüssigem HI zur Reaktion gebracht. Auch hier verlief die Reaktion sehr schnell unter sofortiger Ausscheidung größerer Mengen Jod. Die entwickelte Menge H₂S (0,650 mmol) stand zum ausgeschiedenen Jod (1,944 mmol) im Verhältnis von 1 : 2,99 und entspricht somit der Reaktion



Der aus dem H₂S-Wert berechnete Umsatz betrug 99,2 %.

Ein weiterer Versuch mit einer entsprechenden SO₂-Tetrachlorkohlenstofflösung ergab ähnliche Werte. Die Einzelwerte dieser beiden Versuche (Versuch 9a-b) sind nochmals in Tabelle I (S.27) zusammengestellt.

e. Umsetzung von Sulfurylchlorid + elementarem Schwefel mit Jodwasserstoff

Zur Überprüfung der von A.R.V.MURTHY ²⁷⁾ gemachten Beobachtung des indifferenten Verhaltens von in CCl₄ gelöstem elementarem Schwefel gegenüber gasförmigem Jodwasserstoff sollte zunächst untersucht werden, ob gleichzeitig neben SO₂Cl₂ vorliegender elementarer Schwefel in CCl₄-Lösung von Jodwasserstoff auch mit reduziert wird. Zu diesem Zwecke wurden 20 mg Schwefel in 5 ml CCl₄ gegeben und die vereinigten Lösungen mit überschüssigem HI zur Reaktion gebracht (Versuch 10). Aus Versuch ist zu ersehen, daß SO₂Cl₂ unter den gegebenen Bedingungen mit Jodwasserstoff quantitativ im Sinne von



reagiert, was etwa 0,236 mMol H_2S und 0,944 mMol Jod als Reaktionsprodukte erwarten läßt, die in einem Verhältnis von 1 : 4 stehen.

Dagegen ergab die Bestimmung der Reaktionsprodukte in diesem Versuch 0,365 mMol H_2S und 1,071 mMol Jod, die in einem Verhältnis von 1 : 2,93 stehen.

Zieht man nun die für die eingesetzte Menge SO_2Cl_2 berechneten Werte von den gefundenen Werten ab, so verbleiben 0,129 mMol H_2S und 0,122 mMol Jod, die in einem Verhältnis von 1 : 0,98 stehen und nur auf eine Reaktion von elementarem Schwefel mit Jodwasserstoff zurückgeführt werden können. Das Molverhältnis $\text{H}_2\text{S} : \text{I}_2$ von annähernd 1 : 1 spricht für die Reaktion:



Bei der Voraussetzung einer quantitativen Reaktion des eingesetzten SO_2Cl_2 ergibt sich ferner, daß 20,7 % des gelösten elementaren Schwefels von Jodwasserstoff zu Schwefelwasserstoff reduziert wurden, dessen Anteil an der insgesamt gefundenen Schwefelwasserstoffmenge 35,3 % beträgt. So setzt sich das gefundene Gesamtverhältnis $\text{H}_2\text{S} : \text{I}_2 = 1 : 2,93$ zusammen aus den Verhältniswerten der beiden nebeneinander abgelaufenen Reaktionen; zu 35,3 % aus dem Verhältnis 1 : 1 (aus der Reaktion von Schwefel) und zu 64,7 % aus dem Verhältnis 1 : 4 (aus der Reaktion von Sulfurylchlorid), womit das Auftreten dieses Verhältniswertes seine Erklärung findet.

f. Zusammenfassung der Ergebnisse

Die Reaktion zwischen wasserfreiem, gasförmigem Jodwasserstoff und SO_2Cl_2 , S_2Cl_2 und SO_2 (gelöst in Tetrachlorkohlenstoff oder Benzol) verläuft unter den oben ausführlich beschriebenen Bedingungen rasch und quantitativ im Sinne der Reaktionsgleichungen (30), (28) und (23).

Tabelle I gibt eine Übersicht über die Einzelergebnisse der durchgeführten Testversuche und läßt erkennen, daß die mit der Versuchsanordnung erzielten Resultate gut mit den theoretisch geforderten Werten übereinstimmen.

Vers.	Substanz	Einges. Menge in mMol	H ₂ S gef. in mMol	I ₂ gef. in mMol	H ₂ S/I ₂	Umsatz
7a	SO ₂ Cl ₂	0,2608	0,2590	1,040	1 : 4,02	99,3 %
b	SO ₂ Cl ₂	0,2608	0,2595	1,035	1 : 3,99	99,7 %
c	SO ₂ Cl ₂	0,5210	0,5180	2,047	1 : 4,00	99,4 %
d	SO ₂ Cl ₂	0,052	0,048	0,205	1 : 4,27	92,4 %
8a	S ₂ Cl ₂	0,356	0,712	1,079	1 : 1,51	100,0 %
b	S ₂ Cl ₂	0,356	0,7105	1,079	1 : 1,52	99,7 %
9a	SO ₂	0,655	0,650	1,944	1 : 2,99	99,2 %
b	SO ₂	0,494	0,491	1,485	1 : 3,02	99,4 %

Tabelle I

Die untere Grenze der Methode ist durch die Empfindlichkeit der hier verwendeten analytischen Verfahren sowie durch die Zersetzlichkeit des Jodwasserstoffs gesetzt. Ist die eingesetzte Gesamtmenge der zu untersuchenden Verbindung zu gering (wie z.B. bei Versuch 7c), so können leicht Abweichungen von den theoretisch geforderten Werten eintreten. Diese Erscheinung ist darauf zurückzuführen, daß die entwickelte Menge H₂S, die in diesem Fall nur 1,6 mg (0,048 mMol) betrug, schon in die Größenordnung der Fehlergrenze der hier verwendeten Bestimmungsmethode fällt. Andererseits fallen aber auch hier selbst geringe, durch Zersetzung von Jodwasserstoff gebildete Jodmengen bei der Berechnung des Verhältnisses H₂S/I₂ stärker ins Gewicht.

Die obere Grenze wird bei unseren Versuchen durch die Dimensionen der verwendeten Reaktionskolben (500 und 1000 ml) festgelegt, die bei Raumtemperatur und bei Einhalten eines leichten Unterdruckes im Reaktionsgefäß einen maximalen Einsatz von ca. 15 bzw. 30 mMol gasförmigem Jodwasserstoff zulassen, der aber bei jeder Reaktion mindestens im 10-fachen Überschuß vorliegen soll. Ferner soll die Konzentration von höchstens $20 \cdot 10^{-6}$ Mol Substanz pro g Lösungsmittel in der Untersuchungslösung nicht überschritten werden.

Allerdings werden, wie Versuch 10 zeigte, die Versuchsergebnisse stark verändert, wenn gleichzeitig neben der zu untersuchenden Schwefelverbindung elementarer Schwefel vorliegt, der unter diesen Versuchsbedingungen teilweise mitreagiert.

Dieses von den Beobachtungen MURTHYS abweichende Versuchsergebnis veranlasste ein genaueres Studium des Verhaltens von gasförmigem Jodwasserstoff gegenüber in Tetrachlorkohlenstoff gelöstem, elementarem Schwefel unter verschiedenen Versuchsbedingungen.

4. Einwirkung von HI auf elementaren Schwefel

a. Veränderung der Reaktionszeit von HI mit elementarem Schwefel

Zunächst wurde untersucht, welchen Einfluß die Einwirkungsdauer des gasförmigen Jodwasserstoffs auf elementaren, in Tetrachlorkohlenstoff gelösten Schwefel hat. Dazu wurde eine Lösung von elementarem Schwefel in Tetrachlorkohlenstoff bekannter Konzentration verschieden lang der Einwirkung von Jodwasserstoff ausgesetzt (Versuch 11a - c).

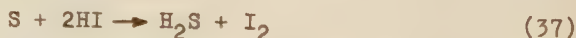
Zunächst konnte beobachtet werden, daß im Gegensatz zu den zuvor untersuchten Schwefelverbindungen (z.B. Sulfurylchlorid oder Schwefeldioxyd) die Reaktion zwischen Jodwasserstoff und in Tetrachlorkohlenstoff gelöstem Schwefel nicht

spontan verläuft, sondern relativ langsam. So trat beim Einströmen der farblosen S-CCl_4 -Lösung in das mit Jodwasserstoff gefüllte Reaktionsgefäß anfangs nur leichte Rosafärbung der Lösung auf, während die Farbvertiefung durch sich ausscheidendes Jod mit der Einwirkungsdauer des Jodwasserstoffs auf die Lösung nur zögernd zunahm. Immerhin wurden, wie aus der Zusammenstellung der einzelnen Versuchsergebnisse in Tabelle II zu ersehen ist, innerhalb von 3 Stunden 8,9 % und während einer Reaktionszeit von ca. 90 Stunden 64,9 % der eingesetzten Schwefelmengen von Jodwasserstoff zu Schwefelwasserstoff reduziert.

Vers.	Menge S in mg	Reaktions- zeit	H_2S gef. in mMol	I_2 gef. in mMol	$\text{H}_2\text{S}/\text{I}_2$	Reduz. Schwefel
11a	80,1	3 Stunden	0,2225	0,225	1 : 1,01	8,9 %
b	80,1	7 Stunden	0,440	0,530	1 : 1,32	17,6 %
c	80,1	90 Stunden	1,620	2,96	1 : 1,83	64,9 %

Tabelle II

Wie nun aus Tabelle II zu entnehmen ist, reduziert gasförmiger Jodwasserstoff unter den gewählten Versuchsbedingungen auch in Tetrachlorkohlenstoff gelösten elementaren Schwefel zu Schwefelwasserstoff unter gleichzeitiger Jodausscheidung. Die gebildeten Mengen an Schwefelwasserstoff und Jod der langsam verlaufenden Reaktion sind abhängig von der Einwirkungsdauer des Jodwasserstoffs auf die Schwefellösung. Das theoretisch geforderte Verhältnis von $\text{H}_2\text{S} : \text{I}_2 = 1 : 1$ gemäß der zu erwartenden Beziehung



konnte nur bei Versuch 11a erhalten werden. In allen anderen Fällen ist die Menge des ausgeschiedenen Jods größer, als

theoretisch gefordert. So ist ein anscheinend zeitabhängiges Wachsen des Verhältnis $\text{H}_2\text{S} : \text{I}_2$ von 1 : 1 bis 1 : 1,84 zu beobachten. Diese zeitabhängige Zunahme der Jodmenge über den theoretischen Wert hinaus ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß der relativ leicht zersetzliche Jodwasserstoff bei längerem Stehen immer mehr zersetzt wird.

b. Der Temperatureinfluß auf die Reaktion
zwischen HI und elementarem Schwefel

Um den Einfluß der Temperatur auf die Reaktion zwischen elementarem Schwefel und gasförmigem Jodwasserstoff in Tetrachlorkohlenstoff untersuchen zu können, wurde eine Versuchsreihe bei verschiedenen Versuchstemperaturen durchgeführt (Versuch 12a - d).

Die Ergebnisse der zwischen 0° und 40°C durchgeführten Versuche sind in Tabelle III zusammengestellt.

Vers.	Menge S in mg	Reaktionszeit	Temp.	H_2S gef.	I_2 gef.
12a	30,0	1 Stunde	0°C	-	2,5 mg
b	30,0	1 Stunde	10°C	-	3,0 mg
c	30,0	1 Stunde	25°C	-	4,0 mg
d	30,0	1 Stunde	40°C	Spuren	14,0 mg

Tabelle III

Aus der Tabelle III ist zu entnehmen, daß der Einfluß der Temperatur auf die Reaktion zwischen in Tetrachlorkohlenstoff gelöstem Schwefel und Jodwasserstoff in dem untersuchten Temperaturbereich nur gering ist. Auffallend dagegen ist die Tatsache, daß selbst bei einer Temperatur von 25°C keine

deutliche Reaktion zu beobachten war, obgleich die vorhergehenden Versuche 10 und 11 bei gleicher Temperatur und Größenordnung der Reaktionszeit meßbare Reaktionen ergaben. Diese Tatsache konnte nur so gedeutet werden, daß eventuell der Einfluß des Lichtes auf die Reaktion stärker ist, als der Temperatureinfluß, da die in dieser Versuchsreihe verwendeten metallenen Wasserbäder das Reaktionsgefäß auch weitgehend vor direkter Lichteinstrahlung schützten.

c. Der Lichteinfluß auf die Reaktion zwischen
HI und elementarem Schwefel

α. Einwirkung von HI auf elementaren gelösten Schwefel
unter Lichtausschluß

Zur Untersuchung der Lichteinwirkung auf die Reaktion zwischen gasförmigem Jodwasserstoff und in Tetrachlorkohlenstoff gelöstem elementarem Schwefel wurde zunächst eine Reihe von Versuchen unter verschiedenen Konzentrations- Temperatur- und Reaktionszeitbedingungen durchgeführt (Versuch 13a - e), deren Ergebnisse in Tabelle IV zusammengestellt sind.

Vers.	Menge S in mg	Reaktionszeit	Temp.	H ₂ S gef.	I ₂ gef.
13a	30,0	1 Stunde	20°C	-	Spuren
b	27,0	14 Tage	20°C	1,6 mg	197 mg
c	86,6	1 Stunde	20°C	-	Spuren
d	86,6	17 Stunden	20°C	Spuren	6 mg
e	86,6	1 Stunde	40°C	Spuren	Spuren

Tabelle IV

Wie aus den Versuchen 13a - e zu entnehmen ist, reagiert Jodwasserstoff mit elementarem, in Tetrachlorkohlenstoff gelöstem

Schwefel bei Lichtausschluß äußerst langsam in dem hier gewählten Konzentrations- und Temperaturbereich. Selbst bei einer Versuchstemperatur von 40°C findet während einstündiger Einwirkungsdauer von Jodwasserstoff keine deutliche Reaktion statt, während bei Raumtemperatur nach 14 tägiger Reaktionsdauer nur ca. 5 % der eingesetzten Schwefelmenge zu Schwefelwasserstoff reduziert worden waren.

Die Versuche 13c - d wurden zum Schutze vor einfallendem Licht in einem aus Braunglas gefertigten Reaktionskolben durchgeführt, der, wie die Ergebnisse zeigen, der Reaktion einen völlig ausreichenden Lichtschutz bietet und fortan für die weiteren Versuche verwendet wurde.

ß. Einwirkung von HI auf elementaren Schwefel unter Lichtausschluß bei Zusatz von SO_2Cl_2

In Tetrachlorkohlenstoff wurde Sulfurylchlorid zusammen mit elementarem Schwefel gelöst und unter Lichtausschluß mit Jodwasserstoff zur Reaktion gebracht (Versuch 14). Das Verhältnis elementarer Schwefel zu chemisch gebundenem Schwefel betrug 5 : 1. So ergaben 0,234 mMol SO_2Cl_2 + 37,5 mg Schwefel nach Umsatz mit Jodwasserstoff 0,238 mMol H_2S und 0,934 mMol Jod, die in einem Verhältnis von 1 : 3,96 stehen. Es wurden also nur 0,004 mMol H_2S zuviel gefunden bzw. diese Menge von den 37,5 mg des eingesetzten Schwefels zu Schwefelwasserstoff reduziert, was auf die Einwaage bezogen nur ca. 0,3 % entspricht.

Dieses Ergebnis zeigt, daß trotz des 5-fachen Überschusses an elementarem Schwefel nur relativ geringe Abweichungen von den für reines Sulfurylchlorid berechneten Werten auftreten, wenn unter Lichtausschluß und mit nur kurzer Einwirkungsdauer von Jodwasserstoff gearbeitet wird.

Y. Einwirkung von HI auf elementaren gelösten Schwefel
bei Einstrahlung von UV-Licht

Während bei Lichtausschluß die Reaktion zwischen gasförmigem Jodwasserstoff und in Tetrachlorkohlenstoff gelöstem elementarem Schwefel nur äußerst langsam verläuft, erfährt diese Reaktion bei UV-Lichteinstrahlung eine erhebliche Beschleunigung, wie die in Tabelle V zusammengestellten Versuchsergebnisse zeigen (Versuch 15a - c). Bei dieser Versuchsreihe wurde das Reaktionsgefäß jeweils 2 Stunden lang während der Reaktion direkt mit UV-Licht bestrahlt.

Vers.	Menge S in mg	Temp.	H ₂ S gef. in mMol	I ₂ gef. in mMol	H ₂ S/I ₂	Reduz. Schwefel
15a	20,0	35°C	0,296	0,346	1 : 1,16	47,45 %
b	27,0	15°C	0,657	0,729	1 : 1,14	78,01 %
c	27,0	0°C	0,624	0,730	1 : 1,17	74,11 %

Tabelle V

Der starke Einfluß des Lichtes auf die Reaktion zwischen Jodwasserstoff und in Tetrachlorkohlenstoff gelöstem elementarem Schwefel wird sehr deutlich bei einem Vergleich der Versuche 13b und 15c. Während beim ersteren unter Ausschluß des Lichtes in einem Zeitraum von 14 Tagen bei Raumtemperatur nur ca. 5 % der eingesetzten Schwefelmenge von Jodwasserstoff zu Schwefelwasserstoff reduziert wurden, waren in Versuch 15c bei UV-Lichteinstrahlung und 0°C bereits nach 2 Stunden Reaktionszeit 74,11 % der eingesetzten Schwefelmenge zu Schwefelwasserstoff reduziert worden.

Die starke Beschleunigung der Reaktion zwischen Jodwasserstoff und Schwefel durch Lichteinwirkung, wie sie die vorhergehende Versuchsreihe zeigte, konnte entweder durch eine

Aktivierung der HI-Molekel oder durch Überführung des in Form von S_8 -Ringem molekular gelösten Schwefels in eine reaktionsfähigere Form hervorgerufen werden. Die Beobachtung, daß sich schon nach wenigen Minuten Bestrahlung die anfangs farblose und klare $S-CCl_4$ -Lösung trübte (auch bei einer zufällig während des Versuches im UV-Licht stehenden Standflasche mit einer Lösung von Schwefel in Tetrachlorkohlenstoff war starke Trübung zu beobachten), legte den Gedanken nahe, daß der Einfluß des Lichtes auf die Reaktion zwischen Jodwasserstoff und elementarem Schwefel in einer Veränderung der Schwefellösung durch Lichteinwirkung bedingt ist.

Der Einfluß des Lichtes auf Lösungen von elementarem Schwefel in organischen Lösungsmitteln wurde schon von zahlreichen Autoren beobachtet und untersucht. So stellte bereits im Jahre 1870 A. LALLEMAND ³⁸⁾ fest, daß sich eine Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff unter der Einwirkung von Sonnenlicht trübt unter Abscheidung einer in Schwefelkohlenstoff unlöslichen Schwefelmodifikation in sehr feiner Verteilung. Diese Erscheinung wurde von M. BERTHELOT ³⁹⁾ und J. MONCKMANN ⁴⁰⁾ bestätigt. G. A. RANKIN ⁴¹⁾ untersuchte diese Beobachtung genauer und stellte u. a. fest, daß die zur Fällung von in organischen Lösungsmitteln gelöstem Schwefel nötige Lichtintensität mit abnehmender Konzentration der Lösung und mit wachsender Temperatur zunimmt. Die Reaktion ist im Dunklen rückläufig. Die Rückbildung kann durch Zusatz von NH_3 oder H_2S beschleunigt, bzw. die Fällung im Licht bei Anwesenheit dieser Reagenzien verhindert werden. A. WIGAND ⁴²⁾, der sehr eingehende Untersuchungen durchführte, kam zu folgendem Ergebnis:

Bei der Bestrahlung von gesättigten Schwefellösungen in organischen Lösungsmitteln wie z. B. Tetrachlorkohlenstoff stellt sich ein Gleichgewicht ein nach



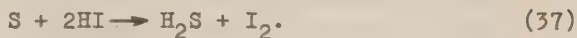
Die Lichtreaktion verläuft sehr langsam. So wurden z.B. bei einer Temperatur von 16°C und 10 Stunden Belichtung höchstens 25 % des gelösten S_{λ} in S^* verwandelt. Auch verläuft die Dunkelreaktion (Rückbildung von S^* zu S_{λ}) bei Raumtemperatur sehr langsam. Mit steigender Temperatur jedoch wird das Lichtgleichgewicht zugunsten von S_{λ} verschoben, da der Temperaturkoeffizient der Geschwindigkeit der Gegenreaktion den der Lichtreaktion übertrifft. Die Absorption und chemische Wirkung ist auf den violetten und UV-Bereich beschränkt.

Wenn auch die Natur des durch Bestrahlung von organischen Schwefellösungen entstehenden S^* -Schwefels vielleicht noch nicht in allen Einzelheiten aufgeklärt ist, so handelt es sich doch um eine chemisch sehr reaktionsfähige Schwefelmodifikation. Wie z.B. Versuche von P.D.BARTLETT und G.MEGURIAN⁴³⁾ zeigten, reagiert der hier als S^* bezeichnete Schwefel mit Triphenylphosphin um Größenordnungen schneller, als normaler, in Form von S_8 -Ringen gelöster Schwefel.

Diese erhöhte Reaktionsfähigkeit bei bestrahlten Schwefellösungen konnte auch bei der Umsetzung mit Jodwasserstoff beobachtet werden. Läßt man nämlich Jodwasserstoff auch unter Lichtausschluß auf vorher mit UV-Licht bestrahlte Schwefellösungen einwirken, so wird relativ schnell ein Teil des Schwefels unter Jodausscheidung zu Schwefelwasserstoff reduziert (Versuch 16). So ergaben 200 mg Schwefel in Tetrachlorkohlenstoff gelöst nach der Bestrahlung mit UV-Licht und anschließender Reaktion mit Jodwasserstoff unter Lichtausschluß 0,804 mMol H_2S und 0,815 mMol I_2 , die in einem Molverhältnis von 1 : 1,01 stehen. Es wurden ca. 16 % der eingesetzten Schwefelmenge von Jodwasserstoff zu Schwefelwasserstoff reduziert.

Durch die Einstrahlung von Licht in eine Lösung von Schwefel wird also teilweise eine energiereichere Schwefelmodifikation gebildet, die auch bei Abwesenheit von Licht im Gegensatz zu unbestrahlten Schwefellösungen rasch mit Jodwasserstoff unter Bildung von Schwefelwasserstoff und Jod reagiert. Das

molare Verhältnis der Reaktionsprodukte $\text{H}_2\text{S} : \text{I}_2 = 1 : 1,01$ entspricht einer direkten stöchiometrisch verlaufenden Reaktion von Jodwasserstoff mit elementarem Schwefel nach



Somit ist es unwahrscheinlich, daß sich eventuell während der UV-Lichtbestrahlung der Lösung irgendwelche Schwefelverbindungen bilden, die dann mit Jodwasserstoff auch unter Lichtausschluß zu reagieren vermögen, es sei denn, man nimmt zwangsläufig Verbindungen an, in denen dem Schwefel die Oxydationsstufe 0 zukäme.

d. Einwirkung von HI auf S_6 -Schwefel in CCl_4

Es war nun interessant zu untersuchen, ob auch noch andere als energiereich bekannte Modifikationen des Schwefels mit Jodwasserstoff unter Lichtausschluß reagieren.

M.ENGEL ⁴⁴⁾ beobachtete bereits 1891, daß bei der Zersetzung von Natriumthiosulfat mit Salzsäure feinverteilter elementarer Schwefel ausfällt, der sich hinsichtlich Farbe und Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln von normalem rhombischem Schwefel deutlich unterscheidet. A.H.W.ATEN ⁴⁵⁾ untersuchte sehr eingehend die Eigenschaften des sogenannten "Engel'schen Schwefels", den er durch Extraktion mit Toluol oder Tetrachlorkohlenstoff des bei der Säurezersetzung von Thiosulfatlösungen erhaltenen Schwefels dargestellt hat. Der Verfasser nahm aufgrund von Molekulargewichtsbestimmungen an, daß es sich um S_6 -Schwefel handelt, was durch spätere röntgenographische Untersuchungen von C.FRONDEL und R.E.WHITFIELD ⁴⁶⁾ bestätigt wurde. Aufschluß über die chemische Reaktionsfähigkeit der ATEN'schen Schwefelmodifikation geben u.a. Versuche von P.D.BARTLETT und G.MEGURIAN ⁴³⁾ über die Reaktionsgeschwindigkeit der Umsetzung von S_6 -Schwefel mit Triphenylphosphin. Auch hier verläuft, wie bei den ent-

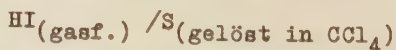
sprechenden Versuchen mit S*-Schwefel, die Reaktion zwischen S₆ und Triphenylphosphin äußerst rasch gegenüber S₈ in organischen Lösungsmitteln.

Nach dem Verfahren von A.H.W.ATEN wurde durch Vereinigung von konzentrierter Salzsäure und einer gesättigten Natriumthiosulfatlösung bei 0°C und anschließender Extraktion mit Toluol S₆-Schwefel dargestellt, welcher ohne von etwa beigemengtem rhombischem Schwefel gereinigt, in einer CCl₄-Suspension unter Lichtausschluß mit Jodwasserstoff zur Reaktion gebracht wurde (Versuch 17). Die Reaktion verlief anscheinend sehr schnell, da bereits nach 1 Minute spontane Jodausscheidung eintrat. Die Bestimmung der Reaktionsprodukte ergab, daß 55 % der eingesetzten Schwefelmenge zu Schwefelwasserstoff reduziert worden waren. Das molare Verhältnis H₂S : I₂ betrug 1 : 1,005 und entspricht dem nach Reaktionsgleichung (37) für diese Reaktion theoretisch geforderten Wert.

Eine schnelle Reaktion von Jodwasserstoff mit elementarem Schwefel in Tetrachlorkohlenstofflösung ist also nicht nur auf die durch Lichteinstrahlung gebildete energiereiche Schwefelmodifikation beschränkt, sondern tritt auch bei anderen, vom S₈-Ring abweichenden Schwefelmodifikationen ein.

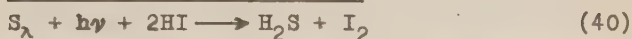
e. Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse

Die Beobachtung mehrerer Autoren (vgl. Literatur S.7/8), daß Jodwasserstoff elementaren Schwefel unter Jodausscheidung zu Schwefelwasserstoff reduziert, konnte im Gegensatz zu A.R.V.MURTHY^{27;29)} auch für das System:



bestätigt werden. Die Reaktion verläuft jedoch bei Raumtemperatur und Lichtausschluß äußerst langsam und kann bei Versuchszeiten von nur wenigen Stunden kaum nachgewiesen werden. Der Einfluß der Temperatur im untersuchten Bereich von 0°C bis 40°C ist bei einer Versuchsdauer von jeweils 1 Stunde kaum nachweisbar.

Die Reaktion zwischen Jodwasserstoff und elementarem Schwefel in Tetrachlorkohlenstoff erfährt durch Lichteinwirkung eine erhebliche Beschleunigung. Diese Erscheinung ist darauf zurückzuführen, daß sich unter der Einwirkung des Lichtes in der Schwefellösung eine reaktionsfähigere Schwefelmodifikation bildet (38), die im Gegensatz zu S_8 -Schwefel sehr rasch mit Jodwasserstoff reagiert (39). Der Gesamtverlauf kann wie folgt formuliert werden:



Da S^* mit Jodwasserstoff rasch reagiert, ist anscheinend die Lichtreaktion (38) der die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion bestimmende Schritt.

Die durch die Einwirkung von Tageslicht auf Schwefellösungen gebildete Menge an S^* muß relativ gering sein. Einerseits hat A. WIGAND ⁴²⁾ trotz langer Bestrahlungszeit mit UV-Licht nur maximal 25 % S^* der eingesetzten Schwefelmenge erhalten, andererseits zeigten Schwefellösungen, die bei diffusem Tageslicht zubereitet wurden, gegenüber bei Lichtausschluß hergestellten Lösungen in der Reaktion mit Jodwasserstoff kaum einen Unterschied, wenn die Reaktion anschließend unter Lichtausschluß durchgeführt wurde. Wird aber der jeweils durch Licht gebildete S^* -Schwefel durch Reaktion mit Jodwasserstoff abgefangen (39), so wird das Gleichgewicht (38) bei weiterer Lichteinstrahlung laufend nach rechts verschoben. So ist es zu erklären, daß schon Tageslicht die Reaktion zwischen Jodwasserstoff und in Tetrachlorkohlenstoff gelöstem Schwefel erheblich beeinflussen kann, wenn es über eine längere Reaktionszeit wirksam ist.

So ist ferner auch verständlich, daß die bei andauernder UV-Lichteinstrahlung durchgeführten Reaktionen hohe Umsätze (bis zu 78 %) ergaben. Daß der bei einer Temperatur

von ca. 40°C durchgeführte Versuch einen geringeren Umsatz (47,45 %) ergab, als die unter Kühlung durchgeführten Versuche (74,11 % und 78,01 %), ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß das Licht-Dunkel-Gleichgewicht bei steigender Temperatur zugunsten von S_λ verschoben wird.

Der bei der Reaktion zwischen Jodwasserstoff und einer bestrahlten Schwefellösung erzielte Umsatz von 16 % liegt in der Größenordnung der Ausbeuten an S^* , wie sie A. WIGAND bei seinen Bestrahlungsversuchen erhalten hat. Dabei ist aber zu berücksichtigen, daß der bei der Reaktion gebildete Schwefelwasserstoff das Gleichgewicht (38) zugunsten von S_λ verschiebt und somit die gefundene Menge an Schwefelwasserstoff nicht unbedingt identisch mit der ursprünglich in den Versuch eingesetzten Menge an S^* sein muß, die ja auch noch während der Reaktionszeit der Dunkelreaktion (38) unterliegt.

Ähnlich dem durch Bestrahlung von Schwefellösungen gewonnenen S^* -Schwefel reagiert auch der nach dem Verfahren von A. H. W. ATEN dargestellte S_6 -Schwefel schnell mit gasförmigem Jodwasserstoff unter Lichtausschluß zu Schwefelwasserstoff unter Ausscheidung äquivalenter Mengen Jod.

Da elementarer Schwefel bei Raumtemperatur und Lichtausschluß in organischen Lösungsmitteln in Form von S_8 -Ringern gelöst ist, diese Lösungen aber mit gasförmigem Jodwasserstoff nur sehr langsam reagieren, ist die Trägheit dieser Reaktion hauptsächlich in der großen Stabilität des S_8 -Ringes (der unter diesen Bedingungen energieärmsten Schwefelmodifikation) gegenüber Jodwasserstoff begründet. Wird nun der S_8 -Ring durch physikalische Einflüsse (z.B. Licht: $S_\lambda \rightarrow S^*$) gesprengt bzw. liegt eine andere Schwefelmodifikation vor, die nicht S_8 -Ringe als Grundbausteine besitzt (z.B. S_6 -Schwefel), so wird der elementare Schwefel rasch von Jodwasserstoff angegriffen, und zu Schwefelwasserstoff reduziert, was ja auch bei kettenförmigen Schwefelverbindungen wie z.B. Sulfanen ²⁹⁾ oder Tetrathionsäure ³²⁾ der Fall ist.

Die "Jodwasserstoffmethode" kann auch als Kriterium für die Frage herangezogen werden, ob elementarer Schwefel bei Raumtemperatur mit anderen Elementen oder Verbindungen unter Ausbildung einer echten chemischen Bindung reagiert. So vermag elementares Jod unter diesen Bedingungen nicht einmal den S_8 -Ring zu öffnen, da dieser sonst sofort mit Jodwasserstoff reagieren würde, was aber bei den Versuchen, in denen durch Reaktion einer gleichzeitig vorliegenden Schwefelverbindung größere Mengen Jod entstanden, nicht der Fall war.

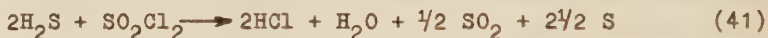
Das der Reaktion (37) entsprechende Verhältnis $H_2S : I_2 = 1 : 1$ konnte nur dann mit guter Übereinstimmung gefunden werden, wenn die Reaktion zwischen Schwefel und Jodwasserstoff rasch genug abläuft, wie z.B. bei S^* oder S_6 -Schwefel. Verläuft dagegen die Umsetzung sehr langsam, wie es bei den Reaktionen mit Lösungen von S_8 -Schwefel der Fall war, so bilden sich während der längeren Reaktionszeit durch Selbstzersetzung von Jodwasserstoff größere Mengen an elementarem Jod, die das aus der Reaktion von Schwefel mit Jodwasserstoff resultierende Verhältnis $H_2S : I_2$ verfälschen.

Die Bestimmung von elementarem Schwefel neben mit Jodwasserstoff reagierenden Schwefelverbindungen ist also nur dann möglich, wenn der Schwefel in Form von S_8 -Ringen in der Lösung vorliegt und wenn man unter Lichtausschluß arbeitet. Da die Absorption und chemische Wirkung des Lichtes bei Schwefellösungen auf das Violett und Ultraviolett beschränkt ist, genügt es, wie die Versuche zeigten, wenn man die Reaktionen in einem aus Braunglas gefertigten Reaktionskolben durchführt. Ferner ist noch notwendig, daß die Reaktion zwischen Jodwasserstoff und der betreffenden Schwefelverbindung viel schneller verläuft, als die unter diesen Bedingungen sehr langsam verlaufende Reaktion zwischen elementarem Schwefel und gasförmigem Jodwasserstoff.

IV. Einwirkung von SO_2Cl_2 auf H_2S

1. Einwirkung von SO_2Cl_2 auf H_2S bei Raumtemperatur in organischen Lösungsmitteln

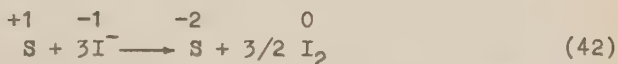
Wie die Vorversuche zeigten (s.S.4), reagieren Sulfurylchlorid und Schwefelwasserstoff (im Molverhältnis 1 : 2) unter Bildung von Chlorwasserstoff, Wasser, Schwefeldioxyd und elementarem Schwefel, was wohl stöchiometrisch, da keine anderen Reaktionsprodukte gefunden wurden, durch die Reaktionsgleichung



zum Ausdruck gebracht werden kann. Erwartungsgemäß reagiert der Wasserstoff des H_2S zu den stabilen Wasserstoffverbindungen: HCl und H_2O bei gleichzeitiger Oxydation des Schwefelwasserstoffs zu Schwefel, während der verbleibende Sauerstoff in Form von SO_2 , der stabilsten Schwefel-Sauerstoffverbindung, gebunden bleibt.

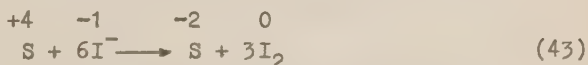
Die Untersuchung dieser Reaktion mit der "Jodwasserstoffmethode" ergab allerdings, daß die Reaktion zwischen Schwefelwasserstoff und Sulfurylchlorid nicht direkt zu diesen Produkten führt. Da aus den Vorversuchen zu ersehen war, daß die Reaktion relativ langsam verläuft (es waren nach 24 Stunden Reaktionszeit noch geringe Mengen Schwefelwasserstoff nachzuweisen) wurde eine Lösung von Schwefelwasserstoff und Sulfurylchlorid (molares Verhältnis 2 : 1) in Benzol 14 Tage bei Raumtemperatur aufbewahrt. Da bei der Reaktion elementarer Schwefel gebildet wird, der durch Lichteinwirkung in eine mit Jodwasserstoff reagierende Modifikation überführt werden kann (vgl.S.31), wurde das Reaktionsgefäß während dieser Zeit vor einfallendem Licht geschützt. Die Lösung war nach 14 tägiger Reaktionszeit kräftig gelb gefärbt und klar, während sich an den Gefäßwänden teilweise ausgefallener Schwefel festgesetzt hatte (Versuch 18).

Die Reaktion eines aliquoten Teils der Lösung mit Jodwasserstoff ergab, daß noch $2/3$ des in Form von Schwefelwasserstoff und Sulfurylchlorid eingesetzten Gesamtschwefels chemisch gebunden in der Reaktionslösung vorlagen, während $1/3$ des Schwefels teils gelöst, teils fest, in elementarer Form vorliegen mußte, da er unter diesen Bedingungen nicht mit Jodwasserstoff reagierte. Die Reaktionsprodukte der Umsetzung mit Jodwasserstoff: H_2S und I_2 standen im Molverhältnis von $1 : 1,5$, womit dem chemisch gebundenen Schwefel gemäß



eine mittlere Oxydationsstufe von +1 zukommt.

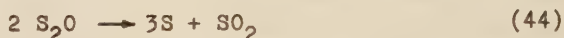
Ein weiterer aliquoter Teil der Reaktionslösung wurde bei Raumtemperatur in einer geschlossenen Apparatur der Vakuumdestillation unterworfen und das Destillat in einer tiefgekühlten Falle quantitativ aufgefangen, um die flüchtigen Schwefelverbindungen von den eventuell nichtflüchtigen zu trennen. Während als Destillationsrückstand reiner elementarer Schwefel zurückblieb, konnte im Destillat durch Umsetzung mit Jodwasserstoff nur noch ca. $1/6$ des Gesamtschwefels als chemisch gebundener Schwefel nachgewiesen werden. Das aus der Reaktion mit Jodwasserstoff resultierende Verhältnis $H_2S : I_2$ von $1 : 3$ entspricht gemäß



einer Oxydationsstufe des Schwefels von +4 und somit dem qualitativ schon nachgewiesenen Schwefeldioxyd.

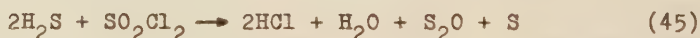
Da der Destillationsrückstand aus elementarem Schwefel bestand und keine weitere Schwefelverbindung, weder im Rückstand noch im Destillat nachgewiesen werden konnte, muß vor der Destillation der Reaktionslösung eine Verbindung vorgelegen haben, die sich während des Destillierens unter Disproportionierung in SO_2 und elementaren Schwefel zersetzt. Unter

Berücksichtigung dieses Befundes, der Mengenverhältnisse der gefundenen Reaktionsprodukte bzw. des Wechsels der Oxydationsstufe des Schwefels von +1 nach +4, kommt nur das Vorliegen von Dischwefelmonoxyd als Zwischenprodukt in Betracht, welches relativ leicht gemäß



in Schwefeldioxyd und Schwefel zerfällt. Damit steht auch in vollem Einklang, daß von der ursprünglich in der Reaktionslösung vorliegenden Menge des chemisch gebundenen Schwefels nach der Destillation der Lösung nur noch ca. $\frac{1}{4}$ chemisch gebundener Schwefel festgestellt werden konnte, während der elementare Schwefel in der Lösung zunahm.

So reagiert H_2S mit SO_2Cl_2 (im Molverhältnis 2 : 1) primär unter Bildung von Dischwefelmonoxyd gemäß



welches relativ instabil, bei der Destillation sofort nach (44) in SO_2 und Schwefel zerfällt. Somit kann die Gesamtreaktion der Umsetzung wie folgt formuliert werden:

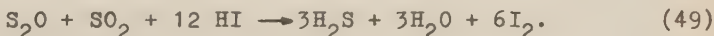


Sämtliche bei dieser Untersuchung gefundenen Werte stimmen gut mit den für diese Reaktion berechneten Werte überein, wie eine Zusammenstellung nochmals verdeutlichen mag:

Für (46) gefunden: S (chem.gebunden): 66,25% (theor. 66,66%)
 Oxydationsstufe: +1,04 (theor. +1)
 S (elementar): 32,30% (theor. 33,33%)

Für (47) gefunden: S (chem. gebunden): 15,85% (theor. 16,66%)
 Oxydationsstufe +3,92 (theor. +4)
 S (elementar): 81,70% (theor. 83,4%)

Es wurde jedoch die Beobachtung gemacht, daß bei längerem Aufbewahren solcher Lösungen, auch in gut verschlossenen Gefäßen, der Gehalt an S_2O langsam abnimmt bei gleichzeitiger Zunahme des SO_2 , was durch ein Anwachsen der mittleren Oxydationsstufe der Schwefelverbindungen in der Reaktionslösung zum Ausdruck kommt. So ergab eine über mehrere Wochen aufbewahrte Lösung bei der Einwirkung von trockenem Jodwasserstoff ein Verhältnis $H_2S : I_2 = 1 : 2$, was einer mittleren Oxydationsstufe der in der Reaktionslösung vorhandenen Schwefelverbindungen von +2 entspricht. Danach sind ca. 66 % der ursprünglich gebildeten Menge an S_2O zu Schwefel und SO_2 zerfallen bzw. liegen S_2O und SO_2 im Verhältnis 1 : 1 in der Lösung vor:



Selbst nach 1 jährigem Stehen einer solchen Lösung muß noch ein geringer Teil S_2O neben hauptsächlich SO_2 vorgelegen haben, da das Verhältnis $H_2S : I_2$ nach der Reaktion mit Jodwasserstoff 1 : 2,82 betrug, was einer mittleren Oxydationsstufe von +3,64 entspricht, während nach der Destillation einer solchen Lösung die Reaktion des Destillats mit Jodwasserstoff ein Verhältnis $H_2S : I_2$ von 1 : 3,01 ergab, was der Oxydationsstufe +4 des Schwefeldioxyds entspricht. Danach sind ca. über 90 % des S_2O nach (44) in SO_2 und Schwefel zerfallen.

Die Frage der Existenz eines Dischwefelmonoxyds wurde schon von mehreren Autoren eingehend untersucht, vor allem im Zusammenhang mit dem von P.W.SCHENK ⁴⁷⁾ dargestellten "Schwefelmonoxyd", welches als Reaktionsprodukt bei der Einwirkung von elektrischen Entladungen auf Schwefeldioxyd bei

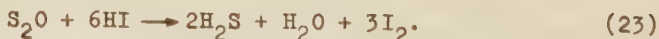
niedерem Druck, bei der unvollständigen Verbrennung von Schwefel in Sauerstoff bei niedерem Druck ⁴⁸⁾, bei der thermischen Zersetzung von SOCl_2 ⁴⁹⁾ oder auch bei der Einwirkung verschiedener Metalle auf SOCl_2 ⁵⁰⁾ gefordert wurde. Allerdings sprachen verschiedene Tatsachen, vor allem die spektroskopischen Untersuchungen von E.KONDRAT'EVA und V.KONDRAT'EV ⁵¹⁾ im UV-Bereich und von A.V.JONES ⁵²⁾ im IR-Bereich für das Vorliegen einer dimeren Form des "Schwefelmonoxyds" als S_2O_2 .

Die Existenz eines neuen niederen Schwefeloxys - S_2O - wurde von B.S.RAO ⁵³⁾ berichtet, welcher vermutete, daß Dischwefelmonoxyd durch Einwirkung von SO auf S_2O_2 gemäß



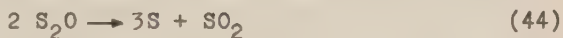
gebildet wird, wenn die bei der Verbrennung von Schwefel in Sauerstoff (bei niedерem Druck) erhaltenen flüchtigen Produkte in gekühlten Tetrachlorkohlenstoff eingeleitet werden. Weiter sollen sich dann 3 bis 4 S_2O zur Stabilisierung an einen S_8 -Ring anlagern.

Während H.STAMM und K.D.WIEBUSCH ²⁶⁾ annahmen, daß beim Einleiten der bei der unvollständigen Verbrennung von Schwefel flüchtigen Reaktionsprodukte in gekühlten Tetrachlorkohlenstoff sogenannte "Polyschwefeloxydösungen" entstehen, in denen der Schwefelverbindung eine Zusammensetzung S_xO zukommt (vgl.S.11), wies A.R.V.MURTHY nach, daß in den Lösungen neben SO_2 auch S_2O vorlag. Bei der Einwirkung von trockenem Jodwasserstoff auf eine solche Lösung, aus der zuvor durch Durchleiten eines Gasstroms das gelöste Schwefeldioxyd entfernt wurde, standen die Reaktionsprodukte $\text{H}_2\text{S} : \text{I}_2$ im Verhältnis 1 : 1,5, was der Reaktion



entspricht. Auch fand A.R.V.MURTHY ⁵⁴⁾, daß nach der Kondensation der gasförmigen Verbrennungsprodukte (der unvollständigen Schwefelverbrennung) zu orange-roten Kondensaten bei

-30°C, durch Überleiten eines indifferenten Gasstromes Schwefeldioxyd entfernt werden kann und der Rückstand aus S₂O besteht, welches nach



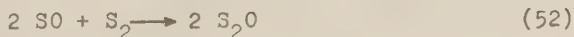
weiter in Schwefel und Schwefeldioxyd zerfällt. Dagegen stellte P.W.SCHENK ⁵⁵⁾ an Hand einer Reihe von Versuchen zwischen -90°C und Raumtemperatur fest, daß im Vakuum erheblich mehr Schwefeldioxyd abgezogen werden kann, als MURTHY bei -30°C fand und daß die Zusammensetzung des Rückstandes schwankte, wie aber die Formel S₂O erreichte.

D.J.MESCHI und R.J.MYERS ⁵⁶⁾, die mit Hilfe der Massenspektrographie, Molekulargewichtsbestimmung und durch Verwendung von UV-Spektren eine sehr eingehende Untersuchung des SCHENK'schen "Schwefelmonoxyds" durchführten, kamen auch unter Berücksichtigung der Untersuchungsergebnisse anderer Autoren zu dem Schluß, daß weder SO noch S₂O₂ in nachweisbaren Mengen in den untersuchten Produkten vorlagen, sondern daß im Schwefelmonoxyd vorwiegend ein Gemisch von S₂O und SO₂ im äquimolekularem Verhältnis vorliegt, was wohl durch den Zerfall von SO nach



entstanden sein kann.

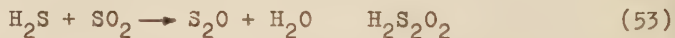
Den Versuch der Reindarstellung des Dischwefelmonoxyds unternahmen P.W.SCHENK und W.HOLST ⁵⁷⁾. Nachdem die Trennung des durch Zerfall von SO entstehenden stöchiometrischen Gemisches von S₂O und SO₂ wegen der Zersetzlichkeit des Dischwefelmonoxyds aussichtslos erschien, wurde versucht, durch Umsetzung von SO mit Schwefel nach



das Dischwefelmonoxyd präparativ darzustellen, was in einem

speziell konstruierten Entladungsrohr insoweit gelang, als ein Gas mit etwa 80 - 85 % S_2O neben SO_2 erhalten werden konnte. Das Reaktionsprodukt kondensiert sich in flüssiger Luft zu einer kirschroten Substanz, die bei etwa $-80^\circ C$ ziemlich schlagartig gelb wird und in "Polyschwefeloxyde" übergeht.

Aber auch in einem anderen Zusammenhang tauchte die Frage der Existenz eines Dischwefelmonoxyds auf. Bei der Untersuchung der Reaktion zwischen Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd in inerten organischen Lösungsmitteln bei Anwesenheit geringer Mengen Wasser erhielten M.GOEHRING und K.D.WIEBUSCH⁵⁸⁾ gelbe Lösungen, die sich nach Entfernen des Wassers von überschüssigem Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd befreien lassen und "Polyschwefeloxyde" enthalten. Es wird vermutet, daß unter dem Feuchtigkeitseinfluß Schwefeldioxyd und Schwefelwasserstoff primär nach



zu S_2O bzw. $H_2S_2O_2$ reagieren. Die gelben Lösungen sind bei $-20^\circ C$ einige Stunden lang haltbar und zerfallen in der Wärme zu Schwefeldioxyd und Schwefel. Auf Grund vielfältiger Untersuchungen nahmen die Autoren an, daß in den so dargestellten gelben Lösungen ein niederes Oxyd des Schwefels der ungefähren Zusammensetzung S_nO_2 ($n = 8 - 16$) bzw. anders formuliert: $S_4 - 12 \cdot (S_2O)_2$ vorliegt, welches gemäß



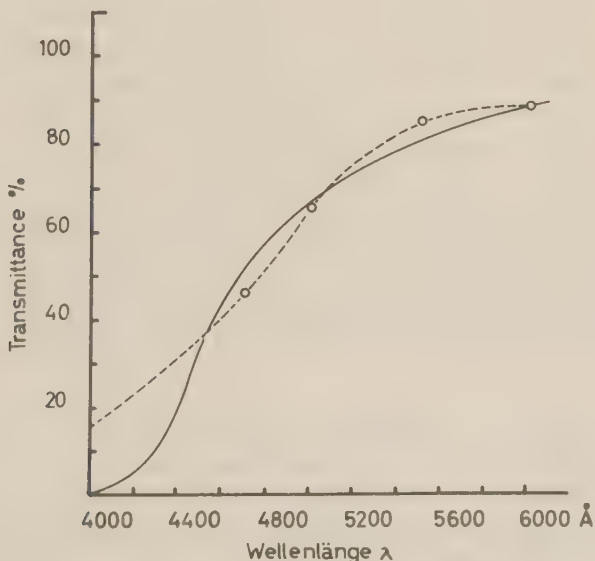
in Schwefeldioxyd und Schwefel zerfallen kann. Ferner wurde noch festgestellt, daß das Verhalten der Lösung weitgehend identisch ist mit den Lösungen, die durch Einleiten der gasförmigen Verbrennungsprodukte bei der unvollständigen Verbrennung von Schwefel entstehen und wie sie B.S.RAO, H.STAMM und A.R.V.MURTHY erhalten haben.

Auch die nach der Methode von M.GOEHRING und K.D.WIEBUSCH bereiteten gelben Lösungen wurden von A.R.V.MURTHY⁵⁹⁾ u.a.

durch Einwirkung von gasförmigem Jodwasserstoff untersucht, wobei das Verhältnis $\text{H}_2\text{S} : \text{I}_2$ von 1 : 3 auf das eindeutige Vorliegen von S_2O in der Reaktionslösung schließen läßt.

Es ist nun bemerkenswert, daß sowohl die von B.S.RAO, wie auch die von M.GOEHRING und K.D.WIEBUSCH dargestellten gelben Lösungen, in denen A.R.V.MURTHY mit verschiedenen Methoden das Vorliegen von S_2O nachgewiesen hat, im UV-Bereich ein dem S_2O zugeordnetes charakteristisches Absorptionsspektrum zeigen, dessen langwellige Kante etwa bei $4700 \text{ \AA}$ liegt (53;58;59).

Dies konnte auch bei den hier durch Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Schwefelwasserstoff erhaltenen Reaktionslösungen festgestellt werden, wie ein Vergleich der langwelligen Absorptionskante im UV-Bereich (Abbild. 3) mit der von A.R.V.MURTHY angegebenen Kante (gestrichelter Kurvenzug) zeigt.



Abbild. 3

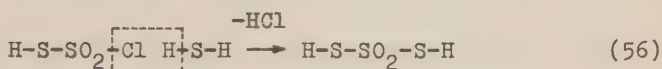
Aus der oben angeführten Literatur ist zu entnehmen, daß Dischwefelmonoxyd eine sehr instabile Verbindung ist. Sowohl M.GOEHRING und K.D.WIEBUSCH wie auch A.R.V.MURTHY gaben an, daß die aus Schwefeldioxyd und Schwefelwasserstoff gewonnenen S_2O -Lösungen nur bei ca. $-16^{\circ}C$ mehrere Stunden ohne Zersetzungerscheinungen aufbewahrt werden konnten, während bei Raumtemperatur alsbald der Zerfall des S_2O zu SO_2 und Schwefel begann, was von A.R.V.MURTHY auch mit Hilfe der UV-Spektrographie untersucht wurde.

Im Gegensatz dazu sind die durch Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Schwefelwasserstoff dargestellten Lösungen in gut verschlossenen Gefäßen relativ stabil, so daß selbst nach 1 jährigem Stehen einer solchen Lösung bei Raumtemperatur (wie oben schon angeführt wurde), noch Spuren von S_2O nachzuweisen waren. Vermutlich spielt die bei der Reaktion nach (45) entstehende konzentrierte Salzsäure bzw. der Chlorwasserstoff bei der Stabilisierung des S_2O in der Reaktionslösung eine entscheidende Rolle. So wiesen schon M.GOEHRING und K.D.WIEBUSCH darauf hin, daß in Chloroform bereitete Lösungen von S_2O gegenüber anderen, versuchsweise verwendeten organischen Lösungsmitteln, am stabilsten sind, was die Autoren darauf zurückführten, daß ein geringer Teil des Chloroforms durch Nebenreaktionen in Phosgen übergeführt wird, welches mit dem nach (53) gebildeten Wasser unter Bildung von Chlorwasserstoff reagiert, welcher seinerseits stabilisierend auf das in der Reaktionslösung vorliegende S_2O bzw. S_xO wirken soll. Dagegen vermutet A.R.V.MURTHY, daß Schwefeldioxyd, welches er zur Erhöhung der Ausbeute an S_2O im Überschuß einsetzte ($6 SO_2 : 1 H_2S$), eine stabilisierende Wirkung auf das Dischwefelmonoxyd ausübt.

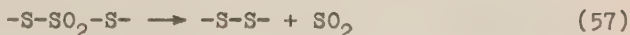
Die Bildung von Dischwefelmonoxyd bei der Reaktion zwischen Sulfurylchlorid und Schwefelwasserstoff ist prinzipiell auf verschiedenen Wegen möglich. Als erster Reaktionsschritt ist aber sicher eine Reaktion zwischen H_2S und SO_2Cl_2 unter HCl -Abspaltung gemäß



unter Bildung des hypothetischen Säurechlorids der Thioschwefelsäure anzunehmen, welches mit einem weiteren H_2S -Molekül nach



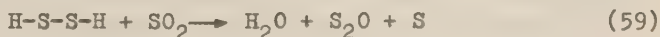
unter HCl -Abspaltung zur bisher noch unbekannten Dithioschwefelsäure reagieren kann. Nun sind aber, aus weiter unten ausführlich diskutierten Gründen (vgl. S. 88), Verbindungen des Typs $-S-SO_2-S-$ bei Raumtemperatur nicht stabil und zerfallen nach dem Reaktionsschema



unter Abspaltung von SO_2 , was einen Zerfall der Dithioschwefelsäure nach

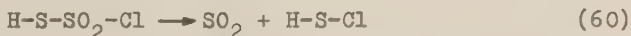


unter Bildung von Schwefeldioxyd und Disulfan zur Folge haben würde, welche nun in Analogie zur Reaktion (53) nach



zu Dischwefelmonoxyd, Wasser und Schwefel reagieren können.

Aus den gleichen, weiter unten diskutierten Gründen, ist aber anzunehmen, daß schon das nach (55) gebildete Säurechlorid der Thioschwefelsäure bei Raumtemperatur sehr instabil ist und gemäß

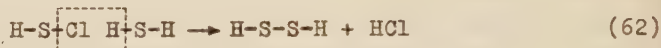


primär zu Schwefeldioxyd und der hypothetischen thiounterchlorigen Säure zerfällt, bevor es noch mit Schwefelwasserstoff unter Bildung der sicher noch weniger stabilen Dithioschwefelsäure nach (56) weiter reagieren kann. Die thiounterchlorige

Säure kann nun unter HCl-Abspaltung gemäß



zum S₈-Ring kondensieren oder mit einem weiteren H₂S-Molekül nach



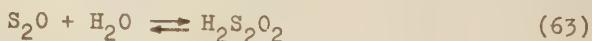
unter Bildung von Disulfan reagieren. Die Bildung des S₂O erfolgt dann durch Reaktion des beim Zerfall des Säurechlorids der Thioschwefelsäure entstandenen Schwefeldioxyds, entweder mit H₂S nach



oder durch Reaktion mit dem nach (62) gebildeten Disulfan nach Reaktionsgleichung (59) unter Bildung von H₂O und Schwefel. Dieser, über die Zerfallsprodukte des primär durch Thio-lyse von SO₂Cl₂ entstehenden Säurechlorids der Thioschwefel-säure formulierte Reaktionsweg, ist unter Berücksichtigung auch anderer, weiter unten beschriebener und diskutierter Versuchsergebnisse, der wahrscheinlichste.

Wie nun M.GOEHRING und K.D.WIEBUSCH angaben, ist für die Reaktion (53) die Anwesenheit geringer Mengen Wasser nötig, da Schwefeldioxyd und Schwefelwasserstoff in trockenem Zustand nicht oder erst bei höheren Temperaturen miteinander reagieren. So ist es verständlich, daß die Reaktion zwischen Sulfurylchlorid und Schwefelwasserstoff, die in trockenem Benzol durchgeführt wurde, relativ langsam verlief.

Ob das gebildete Dischwefelmonoxyd mit dem gleichzeitig entstandenen Wasser zu thioschwefliger Säure reagiert oder mit dieser Säure im Gleichgewicht gemäß

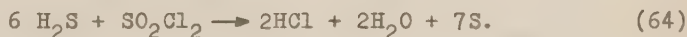


vorliegt, kann mit der Jodwasserstoffmethode nicht entschieden werden, da mit der Bildung von thioschwefliger Säure kein Wechsel der Oxydationsstufe des Schwefels verbunden ist.

2. Umsetzung von SO_2Cl_2 mit flüssigem H_2S bei Raumtemperatur

a. Umsetzung mit überschüssigem H_2S

Bei einer Reaktion von Sulfurylchlorid mit flüssigem Schwefelwasserstoff in großem Überschuß bei Raumtemperatur ist zu erwarten, daß der stark reduzierende Schwefelwasserstoff das gesamte Chlor des SO_2Cl_2 zu HCl umsetzt, während der Sauerstoff der Verbindung unter gleichzeitiger Oxydation des H_2S zu elementarem Schwefel zu H_2O reduziert wird, etwa nach der Gleichung:



Umso bemerkenswerter war die Tatsache, daß außer den erwarteten Reaktionsprodukten HCl , H_2O und Schwefel, noch eine erhebliche Menge einer tiefgelben Substanz erhalten wurde, wie Vorversuch 6 zeigte.

Zur genaueren Untersuchung dieser Reaktion wurde SO_2Cl_2 mit flüssigem Schwefelwasserstoff im Molverhältnis von ca. 1 : 12 bei Raumtemperatur im Druckrohr zur Reaktion gebracht, und versucht, die Reaktionsprodukte, soweit es die Versuchsanordnung zuließ, möglichst quantitativ zu bestimmen.

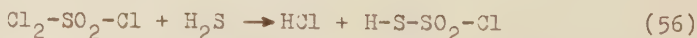
So wurden in Versuch 19 sowohl Chlorwasserstoff, wie auch Wasser in der nach Gleichung (64) zu erwartenden Größenordnung gefunden, wobei der Chlorwasserstoff teils gasförmig, teils als 39,15 proz. wäßrige Salzsäure nach der Reaktion vorlag. Der gelbe, mit Schwefel durchsetzte, ölige Rückstand konnte als Gemisch von Sulfanen verschiedener Kettenlänge

identifiziert werden, ähnlich dem als "Rohöl" bezeichneten Produkt, welches man durch Eintragen von Alkalipolysulfiden in gekühlte konzentrierte Salzsäure erhält ⁶⁰⁾.

Wie nun eine entsprechende Destillation bei Raumtemperatur im Vakuum zeigte, enthält das bei diesem Versuch erhaltene Sulfangemisch im Gegensatz zu dem aus Alkalipolysulfiden gewonnenen "Rohöl" auch geringe Mengen von Disulfan, welches sonst nur durch Krackung der höheren Sulfane im "Rohöl" zu erhalten ist ⁶¹⁾. Die durchschnittliche Kettenlänge des in Benzol löslichen Anteils des Sulfangemisches betrug ca. 5 Schwefelatome. Wahrscheinlich liegen auch noch höhere Sulfane neben elementarem Schwefel im Gemisch vor.

Bewahrt man ein solches Sulfangemisch bei Raumtemperatur und Normaldruck auf, so beginnt alsbald Zersetzung zu H_2S und Schwefel, besonders rasch unter dem katalytischen Einfluß von Alkali ⁶⁰⁾ oder auch rauen Oberflächen, wie es z.B. bei Quarzpulver der Fall ist ^{62;63)}. Dagegen konnten unter der stabilisierenden Wirkung des Chlorwasserstoffs ⁶⁴⁾ und des überschüssigen Schwefelwasserstoffs ⁶⁵⁾ solche Sulfangemische, selbst nach 2 jährigem Stehen im Druckrohr, anscheinend unverändert isoliert werden.

Die Bildung von Sulfanen verschiedener Kettenlänge bei der Einwirkung von überschüssigem Schwefelwasserstoff auf Sulfurylchlorid verläuft vermutlich über die Zerfallsprodukte des primär nach



gebildeten Säurechlorids der Thioschwefelsäure, welches bei Raumtemperatur instabil ist und nach

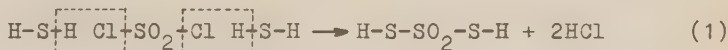


zu Schwefeldioxyd und thiounterchloriger Säure zerfällt. Die thiounterchlorige Säure, welche vermutlich sehr rasch unter HCl -Abspaltung zum S_8 -Ring kondensiert ⁽⁶¹⁾, kann auch mit

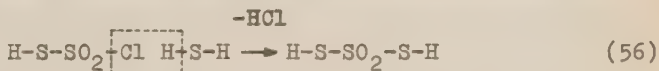
dem, im Überschuß eingesetzten Schwefelwasserstoff nach



zu Disulfan reagieren, so daß zunächst im Reaktionsgemisch Schwefelwasserstoff, Disulfan, Schwefeldioxyd und Chlorwasserstoff vorliegen. Zu einer ähnlichen Zusammensetzung der Reaktionslösung kommt man auch bei der weniger wahrscheinlichen Annahme, daß der im Überschuß vorliegende Schwefelwasserstoff die beiden Chloratome des Sulfurylchlorids gleichzeitig nach



unter Bildung von Dithioschwefelsäure angreift, bzw. mit dem primär gebildeten Säurechlorid der Thioschwefelsäure nach



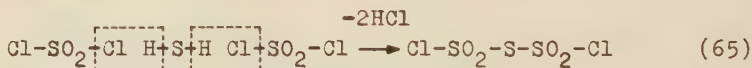
zu Dithioschwefelsäure reagiert, welche bei Raumtemperatur, aus weiter unten ausführlich erörterten Gründen (vgl.S.88), in Schwefeldioxyd und Disulfan zerfallen muß. Das gebildete Schwefeldioxyd wirkt nun auf das Disulfan bzw. auf den im Überschuß vorliegenden Schwefelwasserstoff oxydierend unter Bildung von Sulfanen, Wasser und elementarem Schwefel. Diese Reaktion verläuft vermutlich über das nach Gleichung (53) gebildete Dischwefelmonoxyd.

Die Bildung von Sulfanen durch Einwirkung von oxydierenden Verbindungen auf Schwefelwasserstoff ist schon von mehreren Autoren beobachtet und untersucht worden. So entsteht z.B. nach E.HEUER ⁶⁶⁾ auch durch Einwirkung von Wasserstoffperoxyd auf eine wäßrige, salzsaure Schwefelwasserstofflösung ein Gemisch von Sulfanen, während H.J.DERSIN ⁶⁷⁾ durch geeignete Umsetzung von Schwefelwasserstoff mit elementarem Chlor ein "Rohöl" erhalten konnte, in dem auch die niederen Sulfane Disulfan und Trisulfan nachzuweisen waren und dessen mittlere

Kettenlänge 4 betrug. Aus Untersuchungen von H. DEBUS⁶⁸⁾, die im Zusammenhang mit der WACKENRODER'schen Flüssigkeit durchgeführt wurden, ist zu entnehmen, daß auch Schwefeldioxyd mit Schwefelwasserstoff unter Bildung von Sulfanen reagieren kann, was von O. v. DEINES⁶⁹⁾ bestätigt wurde. In diesem Zusammenhang ist auch eine Untersuchung von G. TALSKEY⁷⁰⁾ interessant, nach welcher durch mehrtägige Einwirkung von flüssigem Schwefelwasserstoff auf Chlorsulfonsäureester $R-O-SO_2-Cl$ im Druckrohr bei Raumtemperatur als Reaktionsprodukte hauptsächlich Chlorwasserstoff, Wasser, elementarer Schwefel und Alkylsulfane der mittleren Kettenlänge 6 entstehen.

b. Umsetzung mit überschüssigem SO_2Cl_2

Bei der Einwirkung von überschüssigem Sulfurylchlorid auf Schwefelwasserstoff könnte unter Abspaltung von Chlorwasserstoff gemäß



das bisher noch unbekannte Säurechlorid der Trithionsäure entstehen.

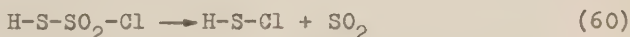
Zur Untersuchung dieser Reaktion wurde bei $-78^\circ C$ im Druckrohr auf Sulfurylchlorid getrockneter Schwefelwasserstoff aufkondensiert (Molverhältnis ca. 8 : 1) und die Lösung nach Aufwärmen bei Raumtemperatur unter dem eigenen Dampfdruck stehen gelassen (Versuch 20). Nach kurzer Zeit färbte sich die anfangs farblose Lösung leicht gelb, während sich langsam sehr fein verteilter Schwefel ausschied, ohne daß es zu einer stärkeren Trübung des Reaktionsgemisches kam. Nach 3 - 4 Tagen war die Lösung kräftig gelborange gefärbt und der Boden des Druckrohres mit festem Schwefel bedeckt. Außerdem konnte noch ein größerer, mit dem im Überschuß vorliegenden Sulfurylchlorid nicht mischbarer, farbloser Tropfen beobachtet werden, der nach Öffnen des Rohres als konzentrierte Schwefelsäure identifiziert werden konnte. Ferner wurden als

Reaktionsprodukte gasförmiger Chlorwasserstoff und größere Mengen an Schwefeldioxyd und elementarem Schwefel festgestellt. Die gelborange Lösung, die hauptsächlich aus unverändertem Sulfurylchlorid bestand, wurde einer wiederholten fraktionierten Destillation unterworfen, was zur Isolierung geringer Mengen Schwefeldichlorid und Dischwefeldichlorid führte. Es lag bei der Untersuchung der Reaktionsprodukte kein Hinweis für ein eventuell nach (65) gebildetes Säurechlorid der Tri-thionsäure vor.

Die Bildung der beiden Chlorsulfane Schwefeldichlorid und Dischwefeldichlorid ist vermutlich auf die, weiter unten (s.S.88) begründete, geringe Stabilität von Verbindungen des Typs $\text{Cl-SO}_2\text{-S-}$ zurückzuführen, die nach dem Reaktionsschema



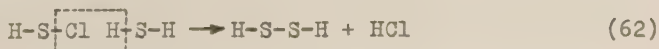
bei Raumtemperatur unter Abspaltung von Schwefeldioxyd in die entsprechenden Schwefelchlorverbindungen übergehen. Als erster Reaktionsschritt ist wieder, wie bei den vorhergehend untersuchten Reaktionen zwischen SO_2Cl_2 und H_2S (vgl.S.49 und S.53), die Bildung des wenig stabilen Säurechlorids der Thio-schwefelsäure anzunehmen, welche dann unter Abspaltung von Schwefeldioxyd gemäß



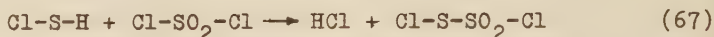
in thiounterchlorige Säure übergeht, welche nun entweder nach



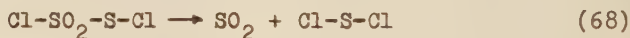
unter HCl-Abspaltung zu kettenförmigem Schwefel bzw. zum S_8 -Ring kondensieren kann oder mit noch vorhandenem Schwefelwasserstoff nach



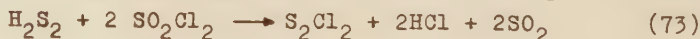
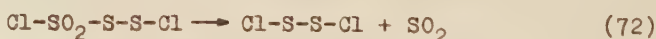
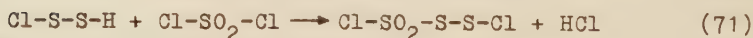
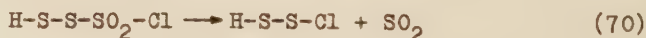
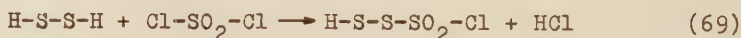
unter Bildung von Disulfan reagiert. Da aber im Reaktionsgemisch noch Sulfurylchlorid im Überschuß vorliegt, ist ferner eine Reaktion der thiounterchlorigen Säure auch mit Sulfurylchlorid gemäß



unter Bildung des bisher unbekannten Säurechlorids der Disulfanmonosulfonsäure möglich, das dann, aus oben schon angedeuteten Gründen, nach



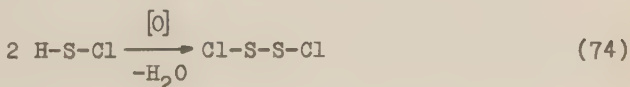
zu Schwefeldioxyd und Schwefeldichlorid zerfällt, welches aus dem Reaktionsgemisch isoliert werden konnte. Für die Bildung des Dischwefeldichlorids wäre dann mit dem nach (62) gebildeten Disulfan folgender Reaktionsweg möglich:



Die im Reaktionsgemisch gefundene Schwefelsäure läßt darauf schließen, daß auch primär Wasser entstanden sein muß, welches dann mit dem im Überschuß vorliegenden Sulfurylchlorid unter Bildung von Schwefelsäure und Chlorwasserstoff reagiert. Die gebildete Schwefelsäure, die mit der hauptsächlich aus Sulfurylchlorid bestehenden Reaktionslösung nicht mischbar war, konnte mit Hilfe eines kleinen Scheidetrichters direkt aus der Lösung isoliert werden. Es war zunächst überraschend, daß die Konzentration der isolierten Schwefelsäure nur 67,45 % betrug, obwohl noch reichlich Sulfurylchlorid im

Überschuß vorgelegen hatte. Zur Untersuchung der Reaktion von Wasser mit überschüssigem Sulfurylchlorid wurde 1 ml (ca. 55,5 mMol) H_2O mit 10 ml (ca. 123,5 mMol) SO_2Cl_2 unter wiederholtem Umschütteln 2 Tage bei Raumtemperatur in einem verschlossenen Kölbchen aufbewahrt und die Konzentration der entstandenen, mit Sulfurylchlorid nicht mischbaren Schwefelsäure über $BaSO_4$ gravimetrisch ermittelt (Versuch 21). Die Konzentration der Schwefelsäure, in der nur sehr geringe Mengen an Chlorwasserstoff nachgewiesen werden konnten, betrug 64,91 % und entspricht damit etwa der Zusammensetzung des Schwefelsäure-Trihydrats (ber.für $H_2SO_4 \cdot 3H_2O$: 64,45 % H_2SO_4). Das so durch die Schwefelsäure gebundene Hydratwasser kann anscheinend nicht mehr auf Sulfurylchlorid hydrolysierend wirken. Somit entspricht die aus der Reaktionslösung isolierte Menge an Schwefelsäure nicht direkt der bei der Reaktion zwischen überschüssigem Sulfurylchlorid mit Schwefelwasserstoff entstandenen Menge Wasser.

Das bei der Reaktion gebildete Wasser ist auf eine Oxydation des Schwefelwasserstoffs oder eines der die S-H-Gruppe enthaltenden Zwischenprodukte durch Schwefeldioxyd zurückzuführen. Auch auf diesem Wege wäre z.B. die Bildung des Dischwefeldichlorids durch Oxydation der intermediär auftretenden thiounterchlorigen Säure gemäß



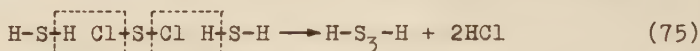
möglich. Es ist zu vermuten, daß außer den beiden isolierten Chlorsulfanen SCl_2 und S_2Cl_2 auch noch höhere Chlorsulfane in sehr geringer Konzentration in der Reaktionslösung vorgelegen haben.

Relativ unwahrscheinlich ist die Bildung der Chlorsulfane durch direkte Chlorierung des ausgefallenen elementaren Schwefels durch Sulfurylchlorid. Nach Untersuchungen von O. RUFF⁷¹⁾ wirkt Sulfurylchlorid erst bei ca. 200°C auf elementaren Schwefel unter Bildung von Dischwefeldichlorid chlorierend.

V. Einwirkung von SO_2Cl_2 auf Salze
der Rhodanwasserstoffsäure

1. Allgemeines und Literatur

Wie die vorhergehenden Versuche zeigen, verlaufen die Reaktionen des freien Schwefelwasserstoffs mit Sulfurylchlorid relativ kompliziert. So scheint es auf diesem Wege nicht möglich zu sein, etwa analog der Darstellung von Sulfanen ⁷²⁾ aus H_2S und SOCl_2 durch Kondensation gemäß der Gleichung



etwa durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Sulfurylchlorid zu Verbindungen des Typs $-\text{S}-\text{SO}_2-\text{S}-$ zu gelangen, da der stark reduzierend wirkende Schwefelwasserstoff nicht nur mit dem Chlor des Sulfurylchlorids zu Chlorwasserstoff, sondern auch mit dem Sauerstoff der Verbindung zu Wasser reagieren kann. So mußte bei dem Versuch, Verbindungen mit einer $\text{S}-\text{SO}_2-\text{S}-$ Gruppe darzustellen, auf die Verwendung von freiem Schwefelwasserstoff verzichtet werden. Aussichtsreicher dagegen erschien die Verwendung von wasserstoff-freien Derivaten des Schwefelwasserstoffs, wie z.B. den Mercaptiden $\text{R}-\text{S}-\text{Me}$ oder auch den Salzen der Rhodanwasserstoffsäure $\text{Me}-\text{S}-\text{CN}$, die einerseits nicht den Sauerstoff des SO_2Cl_2 reduktiv anzugreifen vermögen, andererseits aber wegen ihrer monofunktionellen Reaktionseigenschaften den eindeutigen Verlauf von Reaktionen gewährleisten.

So dienten die Umsetzungen von SO_2Cl_2 mit Salzen der Rhodanwasserstoffsäure nicht nur zur Untersuchung des Problems der $-\text{S}-\text{SO}_2-\text{S}-$ Gruppe, sondern auch der Darstellung des bis heute noch unbekannten Sulfurylrhodanids.

Die ersten Versuche zur Darstellung von Sulfurylrhodanid gehen wohl auf A.E.DIXON ⁷³⁾ zurück. Analog dem Verfahren von G.C.Mc MURTRY ⁷⁴⁾, welcher durch Umsetzung von Thionylchlorid mit Quecksilberrhodanid in CS_2 bei Raumtemperatur "Thionylrhodanid" erhielt, setzte A.E.DIXON in einer umfang-

reichen Versuchsreihe neben vielen anderen Halogenverbindungen auch Sulfurylchlorid in den Lösungsmitteln Schwefelkohlenstoff, Petroläther, Chloroform, Benzol, Toluol und Xylol mit den Blei-, Quecksilber-, Ammonium-, Kalium und Silbersalzen der Rhodanwasserstoffsäure unter verschiedenen Versuchsbedingungen um. Der Verfasser, der speziell die aus der Umsetzung von Sulfurylchlorid resultierenden Reaktionsprodukte nicht genauer beschrieb, gab allgemein nur wenig Versuchsdaten und keine Analysenwerte an. Dagegen wurde bei den verschiedenen Reaktionsprodukten qualitativ überprüft, ob die SCN-Gruppe in den dargestellten Verbindungen in Form von Thiocyanat (Rhodanid) oder iso-Thiocyanat vorliegt. Zum Nachweis der Rhodanidgruppe wurde die Reaktion mit Eisen-III-chlorid verwendet, während die iso-Thiocyanatgruppe z.B. mit ammoniakalischer AgNO_3 -Lösung unter Bildung von Silbersulfid reagiert. So zeigte sich, daß das von Mc MURTRY aus SOCl_2 und HgSCN dargestellte, feste Produkt, dessen Analysenwerte für Schwefel, Stickstoff und Kohlenstoff mit den aus der Formel $\text{SO}(\text{SCN})_2$ berechneten Werten übereinstimmten, seinem physikalischen und chemischen Verhalten nach einem polymeren Thionylisothiocyanat der Formel $[\text{SO}(\text{NCS})_2]_n$ entsprach.

G.S.FORBES und H.H.ANDERSON ⁷⁵⁾ griffen bei ihren Versuchen zur Darstellung der Cyanate und Rhodanide von Germanium, Phosphor, Schwefel und Chrom dieses Verfahren wieder auf. Zur Darstellung von Sulfurylrhodanid wurde Sulfurylchlorid mit Silberrhodanid in kochendem Benzol zur Reaktion gebracht. Zur Isolierung des Reaktionsproduktes wurde nach Abfiltrieren das Filtrat durch Destillation auf ca. $2/3$ der ursprünglichen Menge eingeeengt, wobei ein orangeroter Niederschlag ausfiel, welcher nach Waschen mit Benzol bei 30°C im Ölpumpenvakuum von restlichen Lösungsmittels Spuren befreit wurde. Durch Oxydation des Produktes mit konzentrierter Salpetersäure (unter Zusatz von Kaliumchlorat) wurde über BaSO_4 der Schwefelgehalt der Verbindung zu 51,9 % ermittelt. Der aus der Formel $\text{SO}_2(\text{SCN})_2$ berechnete Schwefelwert beträgt 53,3 %.

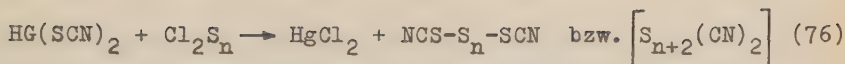
Nach Ansicht der Verfasser war das orangefarbene bis orangefarbene Produkt zweifellos polymer. Gegen Luft sehr beständig, wurde es von kochender Salpetersäure nur langsam angegriffen. Während die Löslichkeit in Benzol nur unbedeutend war, wurde die Verbindung in siedender Natron- oder Kalilauge gelöst bzw. zersetzt. Nach Ansäuern der alkalischen Lösung fiel ein gelatineartiger Niederschlag aus, der in der Farbe etwas heller war, als die ursprünglich eingesetzte Substanz. Nach dem Filtrieren ergab Eisen(III)-chlorid-Zusatz eine tiefrote Färbung, während der nach Zusatz einer verdünnten Quecksilberchloridlösung auftretende Niederschlag nur leicht gefärbt war, was auf eine eventuelle Zusammensetzung des Niederschlags aus $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{HgS} + \text{Hg}(\text{SCN})_2$ zurückgeführt wurde, da meistens ein schwacher Geruch nach Schwefelwasserstoff beim Ansäuern der alkalischen Lösung zu beobachten war. Dagegen konnte in der Lösung kein von Sulfurylverbindungen stammendes Sulfat nachgewiesen werden. Bei trockenem Erhitzen im Reagenzglas schlug sich Schwefel an der kühleren Gefäßwand nieder, während selbst beim Erhitzen auf Rotglut ein bräunlich gefärbter Rückstand verblieb.

Abschließend erklären die Verfasser, daß weder der von ihnen verwendete Name noch die Formel $\text{SO}_2(\text{SCN})_2$ beabsichtigen, irgend welche Aussagen hinsichtlich der Struktur der dargestellten Verbindung zu machen.

2. Versuche zur Darstellung von $\text{SO}_2(\text{SCN})_2$ bei Raumtemperatur

a. Umsetzung von SO_2Cl_2 mit $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ in Benzol und Tetrachlorkohlenstoff

Durch Umsetzung von Halogensulfanen mit Quecksilber(II)-rhodanid in inerten organischen Lösungsmitteln bei Raumtemperatur gelang es F.FEHER und H.WEBER ⁷⁶⁾ nach folgender allgemeiner Reaktionsgleichung



unter S-S-Verknüpfung die entsprechenden Rhodan- bzw. Cyansulfane darzustellen.

So wurde zunächst untersucht, ob analog dieser Reaktion Sulfurylchlorid mit Quecksilber(II)-rhodanid zu Sulfurylrhoda-
nid reagiert. Dazu wurde etwas frisch destilliertes SO_2Cl_2 in wasserfreiem Benzol gelöst und nach Zusatz von $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ bei Raumtemperatur kräftig gerührt (Versuch 22). Nach 4 stündiger Reaktionszeit konnten aus einem Teil der leicht gelb gefärbten Lösung durch Abziehen des Lösungsmittels und des nicht umgesetzten Sulfurylchlorids geringe Mengen einer gelben und öligen Substanz isoliert werden, die mit Eisen(III)-chlorid eine kräftige Rhodanidreaktion zeigten. Da die Reaktion relativ langsam verlief, wurde insgesamt 48 Stunden gerührt, wobei sich die gelbe Farbe der Lösung vertiefte. Nach Abfiltrieren vom Unlöslichen und Abziehen des Lösungsmittels verblieb eine tief gelbe ölige Substanz (mit etwas Festsubstanz verunreinigt), die sich beim Versuch einer Destillation im Ölpumpenvakuum spontan zu schwarzen und dunkelroten, nicht näher untersuchten Produkten zersetzte.

Ein unter Verwendung von wasserfreiem Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel durchgeführter Versuch zeigte einen ähnlichen Verlauf (Versuch 23). Nach 2 tägiger Reaktionszeit konnte ein orangegelbes, öliges, mit etwas Festsubstanz vermischtes Reaktionsprodukt isoliert werden, welches sich aber schon bei Raumtemperatur nach ca. 30 minütigem Stehen sehr heftig unter Entwicklung eines roten Rauches zu einer pulverigen, teils ziegelroten, teils schwarz gefärbten Substanz zersetzte. Beim Erhitzen dieser Produkte im trockenen Reagenzglas zersetzte sich die Substanz bei höheren Temperaturen unter Ausbildung eines Quecksilberringes und eines Schwefelringes an der kühleren Gefäßwand.

Um zu überprüfen, ob das primär entstehende gelbe, ölige Reaktionsprodukt beständiger ist, wenn es nicht aus dem Lösungsmittel isoliert wird, wurde in einem weiteren Versuch SO_2Cl_2

mit $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ 24 Stunden lang in Tetrachlorkohlenstoff gerührt, die Lösung unter Feuchtigkeitsausschluß filtriert und das klare gelbe Filtrat mehrere Tage verschlossen bei Raumtemperatur aufbewahrt (Versuch 24). Jedoch schied sich nach anfänglicher Trübung im Verlaufe von 4 Tagen ein orangeroter Niederschlag aus, der nach Abfiltrieren und Trocknen von pulvriger Beschaffenheit war. Das Produkt, anscheinend weitgehend homogen, verhielt sich bei der thermischen Zersetzung im Reagenzglas ähnlich der in Versuch 2 erhaltenen Festsubstanz und schied wie diese beim Erhitzen elementaren Schwefel und Quecksilber aus, welche sich an der kühleren Gefäßwand niederschlugen.

Bei der Umsetzung von Sulfurylchlorid mit Quecksilber(II)-rhodanid in Benzol bzw. Tetrachlorkohlenstoff bei Raumtemperatur bildet sich also hauptsächlich ein instabiles, meistens noch von Quecksilbersalzen verunreinigtes gelbes und öliges Reaktionsprodukt, welches sich, isoliert oder auch in Lösung, mehr oder weniger rasch zu festen Polymerisationsprodukten zersetzt. Wegen dieser hohen Instabilität war es weder möglich, die primär entstandene Verbindung von Verunreinigungen zu trennen, noch quantitativ zu untersuchen.

Qualitativ jedoch, zeigte das gelbe und ölige Primärprodukt das charakteristische Verhalten von freiem Dirhodan. So ergab Zusatz von Eisen(III)-chlorid jeweils eine tiefrote Färbung von Eisen(III)-rhodanid. Auch die Zersetzung zu festen Polymerisationsprodukten ist charakteristisch für freies Dirhodan. Nach E.SÖDERBÄCK ⁷⁷⁾, welcher erstmals freies Dirhodan durch Umsetzen von Silberrhodanid mit Brom in Schwefelkohlenstoff darstellte, schmilzt die Verbindung bei -2°C bis -3°C zu einer viskosen Flüssigkeit, die bei höheren Temperaturen zäh und dunkelrotbraun wird, um sich dann plötzlich unter Abgabe eines gefärbten Rauches zu einem polymeren, amorphen, ziegelroten Stoff umzuwandeln. Reinstes, festes Dirhodan konnten F.SEEL und D.WESEMANN ⁷⁸⁾ durch Zersetzung des von ihnen dargestellten Nitrosylrhodanids erhalten, bei welchem der Schmelzpunkt zwischen 15° und 16°C lag. Auch trat bei diesem Produkt die in der Literatur unter dem Namen

"Rhodanfulmination" bekannte plötzliche Zersetzung des Rhodans weniger häufig ein, wogegen nach einmaligem Auflösen der reinen Substanz in organischen Lösungsmitteln niedriger schmelzende und leicht fulminierende Produkte erhalten wurden.

Das aus Benzol und Tetrachlorkohlenstoff isolierte Reaktionsprodukt der Umsetzung von Sulfurylchlorid mit Quecksilber(II)-chlorid verhält sich wie aus organischen Lösungsmitteln isoliertes Dirhodan, was für eine Identität der Verbindung spricht. Da die Polymerisationsprodukte mehr oder weniger stark mit Quecksilber verunreinigt waren, wurde auf eine quantitative Untersuchung der Reaktionsprodukte verzichtet.

b. Umsetzung von SO_2Cl_2 mit NH_4SCN bzw. KSCN
in Äther und Benzol

Zunächst lag die Vermutung nahe, daß die Zersetzung der durch Umsetzung von Sulfurylchlorid mit Quecksilber(II)-rhodanid gewonnenen Reaktionsprodukte durch die Anwesenheit größerer Mengen Quecksilbersalze beschleunigt wird. Deshalb wurde untersucht, ob Sulfurylchlorid auch mit Ammoniumrhodanid oder Kaliumrhodanid in organischen Lösungsmitteln zu ähnlichen Produkten reagiert.

Die Umsetzung von Sulfurylchlorid mit Kaliumrhodanid in benzolischer Lösung lieferte analog den vorhergehenden Versuchen mit Quecksilber(II)-rhodanid nach Abfiltrieren vom Unlöslichen und Abziehen des Lösungsmittels geringe Mengen an Dirhodan, welches alsbald zu einer roten, lackartigen Masse polymerisierte (Versuch 25).

Dagegen konnte bei der Umsetzung von Sulfurylchlorid sowohl mit Kaliumrhodanid, wie auch mit Ammoniumrhodanid unter Verwendung von Äther als Lösungsmittel ein gelbes, viskoses Produkt erhalten werden, welches bei Raumtemperatur mehrere Stunden beständig war (Versuch 26). Doch trat auch hier bei

Erwärmen oder längerem Aufbewahren Zersetzung zu gelben bis orangegefärbten Festprodukten ein. Das noch unzersetzte Produkt war frei von Chlorid und löste sich unter Gelbfärbung der Lösung in wässriger Kalilauge. Während der Sulfatnachweis in einer solchen Lösung negativ verlief, ergab Eisen(III)-chloridzusatz eine kräftige Rhodanidreaktion.

Bei vorsichtiger Destillation des gelben Reaktionsproduktes im Ölpumpenvakuum destillierte der Hauptanteil der Verbindung bei 30° bis 40°C in eine auf -30°C gekühlte Vorlage über (Versuch 27). Als Rückstand verblieb im Destillationskölbchen eine braune, hochviskose Masse, während sich in der Vorlage ein leichtflüssiges, farbloses Destillat sammelte, welches sich beim Aufwärmen auf Raumtemperatur alsbald gelb bis rot färbte und sich bei längerem Aufbewahren unter Ausscheidung heterogener Festsubstanzen zersetzte.

Dagegen konnte das Destillat bei -30°C über eine längere Zeit unverändert aufbewahrt werden. Der Zusatz von Eisen(III)chlorid zum frischen Destillat ergab kräftige Rhodanidreaktion. Die quantitative Bestimmung von Schwefel und Stickstoff aus mehreren Ansätzen (Versuch 28) ergab einen durchschnittlichen Gehalt von 23,71 % Schwefel und 10,44 % Stickstoff, woraus sich ein Verhältnis S : N von annähernd 1 : 1 errechnet, was auch quantitativ auf das Vorliegen der SCN-Gruppe schließen läßt. Die quantitative Bestimmung von Rhodanid mit n/10 AgNO_3 ergab bei verschiedenen Proben einen Durchschnittswert von 43,8 % Rhodanwasserstoffsäure. Diese Werte stimmen mit sehr guter Annäherung mit den für das Monoätherat der Rhodanwasserstoffsäure berechneten Werten überein:

	S	N	SCN
HSCN·O(C ₂ H ₅) ₂ : ber.	24,07 %	10,52 %	44,35 %
gef.	23,71 %	10,44 %	43,85 %

Das Ätherat der Rhodanwasserstoffsäure wurde erstmals von P.KLASON ⁷⁹⁾ beschrieben, der es durch Umsetzen einer wässrigen Ammoniumrhodanid-Lösung mit Schwefelsäure und anschließen

dem Ausschütteln mit Äther, bei der Destillation der ätherischen HSCN-Lösung im Vakuum erhalten konnte. Das bei 30°C im Vakuum konstant übergehende Destillat hatte die Zusammensetzung: 42 % HSCN, 51,5 % Äther und 6,5 % Wasser.

Für die Bildung von freier Rhodanwasserstoffsäure bei der Umsetzung von Sulfurylchlorid mit Ammonium- bzw. Kaliumrhodanid in Äther bieten sich grundsätzlich 2 Möglichkeiten an. So ist es möglich, daß durch die stark hygroskopischen Rhodanide Wasser in das Reaktionsgemisch gelangt, welches mit Sulfurylchlorid unter Bildung von Schwefelsäure und Chlorwasserstoff reagiert, welche nun ihrerseits aus den Rhodaniden Rhodanwasserstoffsäure in Freiheit setzen. Diese Erklärung ist aber insofern nicht ganz befriedigend, da die geringen, etwa durch feuchte Rhodanide in die Reaktion eingebrachten Wassermengen in keinem Verhältnis zum gebildeten Rhodanwasserstoff stehen.

Wie aber ein entsprechender Versuch zeigte, reagiert Sulfurylchlorid mit Äther bereits bei Raumtemperatur unter Bildung von größeren Mengen Chlorwasserstoff (Versuch 29), welcher dann weiter mit den Rhodaniden unter Freisetzung von Rhodanwasserstoff reagieren kann. Doch sind auch bei dieser Reaktion Spuren von Wasser nötig. Rührt man eine Suspension von getrocknetem Kaliumrhodanid in wasserfreier, ätherischer KCl bei Raumtemperatur, so werden selbst bei 24 stündiger Reaktionszeit nur Spuren von Rhodanwasserstoff gebildet. Dagegen verläuft die Umsetzung bei Zugabe von nur 1 bis 2 Tropfen Wasser innerhalb 10 - 15 Minuten quantitativ (Versuch 30).

Zieht man die Hauptmenge des Äthers einer solchen Lösung nach Trocknen über Phosphorpentoxyd im Wasserstrahlvakuum ab, so verbleibt gegen Ende der Destillation eine meist rötlich gefärbte, sehr langsam destillierende Flüssigkeit, die im Ölpumpenvakuum bei 30° bis 40°C in einer auf -30°C gekühlten Vorlage ein farbloses Destillat liefert. Der Gehalt an Rhodanwasserstoffsäure im Destillat schwankte bei mehreren Proben zwischen 43,76 % und 44,71 % (ber. 44,35 %), was dem

Ätherat der Rhodanwasserstoffsäure entspricht. Der Rückstand im Kölbchen verfärbte sich alsbald gelb und wurde schließlich fest, was nach P.KLASON (l.c.) und H.N.STOKES und J.R.CAIN⁸⁰⁾ u.a. auf die Bildung von Persulfocyansäure zurückzuführen ist.

Eine wasserfreie und farblose Lösung von Rhodanwasserstoff in Äther erhält man durch Umsetzen von ätherischer Salzsäure mit trockenem AgSCN (Versuch 31). Die Reaktion verläuft bei -30°C innerhalb von 20 Minuten quantitativ und liefert eine bei dieser Temperatur lange haltbare Lösung von Rhodanwasserstoff in Äther.

3. Darstellung von Sulfurylrhodanid bei tieferen Temperaturen

a. Umsetzung von SO_2Cl_2 mit AgSCN in Äther bei -50°C

Die bei Raumtemperatur durchgeführten Versuche zeigten, daß Sulfurylrhodanid, wenn überhaupt, anscheinend nur bei tieferen Temperaturen beständig ist, da unter den oben beschriebenen Bedingungen nur dessen Zerfallsprodukt: Dirhodan isoliert werden konnte.

Zur Durchführung eines entsprechenden Vorversuches bei tieferen Temperaturen wurde als Lösungsmittel Äther verwendet, der bei einer Temperatur von -50°C kaum mehr mit Sulfurylchlorid zu reagieren vermag und wegen seines polaren Charakters bei heterogenen Reaktionen nichtpolaren Lösungsmitteln vorzuziehen ist. Aussichtsreich erschien auch die Verwendung von Silberrhodanid, welches im Gegensatz zu den Alkalirhodaniden, auch mit trockenem Chlorwasserstoff, selbst bei -30°C glatt reagierte, wie Versuch 31 zeigte. So konnte qualitativ festgestellt werden, daß eine Suspension von Silberrhodanid bei -50°C nach Zusatz von Sulfurylchlorid und Rühren unter Bildung einer in Äther löslichen, farblosen Rhodanidverbindung reagiert (Versuch 32), was vermutlich auf einen Austausch des

Chlorids gegen Rhodanid im Sinne der Reaktionsgleichung

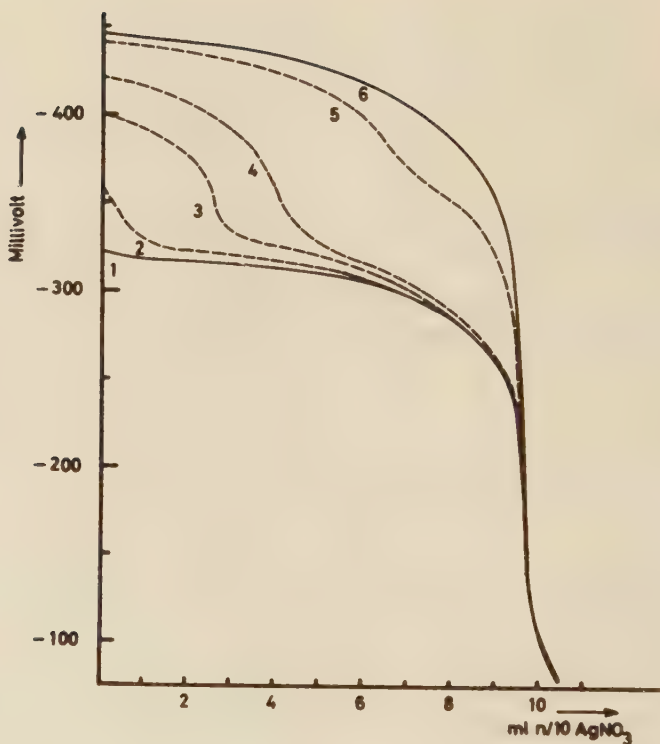


zurückzuführen ist. Da nun die quantitative Bestimmung von Chlorid neben Rhodanid bequem durch potentiometrische Titration durchführbar ist, war die Möglichkeit gegeben, die Umsetzung zwischen Sulfurylchlorid und Silberrhodanid quantitativ messend zu verfolgen.

Zu einer auf -50°C gekühlten Lösung von Sulfurylchlorid in Äther wurde unter kräftigem Rühren bei Feuchtigkeitsausschluß getrocknetes, sehr fein gepulvertes Silberrhodanid im Überschuß zugesetzt und in gewissen Zeitabständen nach jeweils völligem Absitzen der Silbersalze definierte Proben der Ätherlösung entnommen und durch potentiometrische Titration der Chlorid- bzw. Rhodanidgehalt bestimmt (Versuch 33).

Die graphische Auswertung der so erhaltenen Meßwerte ergibt ein übersichtliches Bild über den Verlauf der 5 stündigen Reaktion (Abbild.4 S.69). Nachdem in Probe 1, vor Zusatz von Silberrhodanid, die Chloridanfangskonzentration ermittelt wurde, taucht nach 30 Minuten Reaktionszeit (Probe 2) am Anfang der Titrationskurve ein weiterer Potentialsprung auf. Es entspricht nun der erste Potentialsprung in der Titrationskurve dem Rhodanidgehalt, während der zweite Potentialsprung der Summe aus Rhodanid + Chlorid entspricht.

Aus dem Kurvenverlauf der Proben 3 bis 6 ist zu ersehen, daß der Rhodanidgehalt der Lösung im Verlaufe der Reaktionszeit (bei gleichzeitiger Abnahme der Chloridkonzentration) zunimmt. Nach insgesamt 5 Stunden Reaktionszeit (Probe 6) ergibt die Titration nur noch einen Sprung in der Potentialkurve. Das ursprünglich in der Lösung vorliegende Chlorid wurde quantitativ durch Rhodanid ersetzt. Die ätherische Lösung war nach vollständigem Absitzen der Silbersalze völlig klar und nur ganz schwach rosa gefärbt.



Abbild. 4

b. Reaktionsabhängigkeit vom Lösungsmittel und der
Art der eingesetzten Rhodanide

Die Reaktion zwischen Sulfurylchlorid und Silberrhodanid unter Austausch des Chlors gegen die Rhodangruppe ist weitgehend vom polaren Charakter des verwendeten Lösungsmittels abhängig. Während in Diäthyläther die Reaktion bei ca. -50°C innerhalb von 5 Stunden quantitativ verlief (vgl. Versuch 33), war z.B. in "Frigen 12" selbst nach 2 tägiger Versuchsdauer keine Reaktion zu beobachten (Versuch 34). Daß die Reaktion

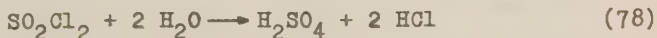
tatsächlich nur vom polaren Charakter des Lösungsmittels abhängt und nicht von der chemischen Struktur (etwa der Äthergruppe), zeigen die Umsetzungen von Sulfurylchlorid in n-Butylchlorid (Versuch 35) und Methylchlorid (Versuch 36), die analog den Reaktionen in Diäthyläther verliefen. Bei Verwendung von Äthylmethyläther und Dimethyläther als Lösungsmittel verlief die Reaktion zwischen Sulfurylchlorid und Silberrhodanid wegen auftretender Nebenreaktionen mit dem Lösungsmittel nicht eindeutig (vgl. S. 77; Versuch 50).

Die Versuche, Silberrhodanid durch andere Rhodanide zu ersetzen, ergaben keine befriedigenden Ergebnisse. So gelang es nicht, unter den gegebenen Versuchsbedingungen, eine Umsetzung von Sulfurylchlorid in Diäthyläther mit Kaliumrhodanid (Versuch 37), Blei(II)-rhodanid (Versuch 38) oder Quecksilberrhodanid (Versuch 39), zu erreichen.

Abschließend sei noch bemerkt, daß erfahrungsgemäß auch der Zustand des verwendeten Silberrhodanids für die Durchführung der Reaktion von Bedeutung ist. So empfiehlt es sich, jeweils frisch dargestelltes, getrocknetes und sehr fein gepulvertes Silberrhodanid zu verwenden, da ältere Produkte oft nur sehr langsam reagieren und eine quantitative Umsetzung des Sulfurylchlorids dann nur noch mit einem sehr großen Überschuß zu erreichen ist.

4. Verseifung von $\text{SO}_2(\text{SCN})_2$ mit wäßriger NH_4OH -Lösung

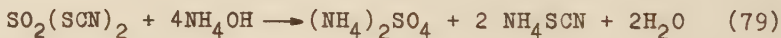
Sulfurylchlorid reagiert mit Wasser gemäß der Beziehung



unter Bildung von einem Mol Schwefelsäure und 2 Molen Chlorwasserstoff. In Analogie zu dieser Reaktion ist bei der Hydrolyse von Sulfurylrhodanid neben Schwefelsäure freie Rhodanwasserstoffsäure zu erwarten.

Zur Verseifung des durch Umsetzung von SO_2Cl_2 mit AgSCN in Äther dargestellten Sulfurylrhodanids wurde eine wäßrige Ammoniaklösung verwendet, um die bei Raumtemperatur unbeständige Rhodanwasserstoffsäure als Ammoniumrhodanid, die gebildete Schwefelsäure als Ammoniumsulfat abzufangen.

Die ätherische Sulfurylrhodanid-Lösung wurde einem großen Überschuß einer sehr verdünnten, wäßrigen Ammoniaklösung zugesetzt, deren Temperatur zuvor auf 0°C gebracht wurde (Versuch 40). Nach dem Abdampfen der überschüssigen Ammoniaklösung auf dem Wasserbad verblieb ein weißes bis leicht gelbliches Salzgemisch, das frei von Chlorid war und dessen qualitative Untersuchung das Vorliegen eines Gemisches von Ammoniumrhodanid und Ammoniumsulfat ergab. Das nach der Reaktionsgleichung



geforderte Verhältnis $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 : \text{NH}_4\text{SCN} = 1 : 2$ konnte durch quantitative Analysen im Salzgemisch mit guter Annäherung gefunden werden. Die Bestimmung von Sulfatschwefel, Ammoniumstickstoff, Gesamtschwefel, Gesamtstickstoff und Rhodanid ergaben aus mehreren Ansätzen im Durchschnitt folgende Werte:

Sulfatschwefel:	gef. 10,90 %	ber. 11,27 %
Gesamtschwefel:	32,54 %	33,80 %
Ammoniumstickstoff:	19,07 %	19,68 %
Gesamtstickstoff:	29,19 %	29,55 %
Rhodanid:	39,50 %	40,90 %

Die gefundenen Werte liegen durchschnittlich ca. 3 % unter den berechneten, was wohl auf eingeschlossene Mutterlauge bzw. auf den hygroskopischen Charakter des Ammoniumrhodanids zurückzuführen ist. Das Verhältnis Sulfatschwefel : Gesamtschwefel

eträgt 1 : 2,96 (ber. 1 : 3) und der Ammoniumstickstoff verhält sich zum Gesamtstickstoff wie 1 : 1,51 (ber. 1 : 1,50), was auf eine quantitative Verseifung des Sulfurylrhodanids mit wäßrigem Ammoniak im Sinne der Reaktionsgleichung (79) schließen läßt.

5. Zerfall von Sulfurylrhodanid

Sulfurylrhodanid ist eine sehr unbeständige Verbindung. Läßt man eine bei tieferen Temperaturen hergestellte ätherische Sulfurylrhodanid-Lösung auf Raumtemperatur aufwärmen, so verfärbt sich die anfangs meist farblose oder schwach rosafarbene Lösung bald gelb, wobei ein schwacher Geruch nach Schwefeldioxyd zu bemerken ist (Versuch 41). So zeigen kalte, frisch zubereitete, ätherische Sulfurylrhodanid-Lösungen keinen Jodverbrauch, während aufgewärmte Lösungen größere Mengen an Jod verbrauchen. Nach Abziehen des Äthers bei Raumtemperatur verbleibt gelbes, öliges Dirhodan, welches beim Stehen oder Erwärmen zu Pseudorhodan fulminiert (vgl.S.63). Fängt man den abgezogenen Äther in einer Kühlfalle auf, so lassen sich größere Mengen Schwefeldioxyd in der Lösung nachweisen.

Beim Kochen einer Sulfurylrhodanid-Lösung in wasserfreiem Benzol unter Rückfluß färbt sich die Lösung intensiv gelb, bis nach längerem Sieden im Verlaufe von 3 bis 6 Stunden ein orangefarbener Niederschlag ausflockt, während ein deutlicher Geruch nach Schwefeldioxyd wahrzunehmen ist (Versuch 42).

Dieser Niederschlag scheint identisch zu sein mit den Reaktionsprodukten, die E.SÖDERBÄCK ⁷⁷⁾ beim Erwärmen von Dirhodan in organischen Lösungsmitteln erhalten hat. Zur Identifizierung der in Versuch 42 erhaltenen roten Verbindung, wurde der Niederschlag nach Abfiltrieren bei ca. 40°C im Ölpumpenvakuum von noch anhaftendem Lösungsmittel befreit und quantitativ der Gehalt an Schwefel, Kohlenstoff und Stickstoff bestimmt. Die Schwefelbestimmung erfolgte durch Aufschluß mit

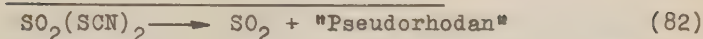
Natriumperoxyd gravimetrisch über BaSO_4 ; der Kohlenstoffgehalt wurde durch Verbrennungsanalyse, der Stickstoffgehalt durch Verbrennungsanalyse, wie auch durch Stickstoffbestimmung nach KJELDAHL ermittelt. In Tabelle VI sind die bei diesem Versuch gefundenen analytischen Werte (Spalte I) den von E.SÖDERBÄCK gefundenen Werten (Spalte II) gegenübergestellt, die er bei der Untersuchung der Zersetzungsprodukte bei Aufwärmen organischer Dirhodanlösungen gefunden hat. In Spalte III sind die aus der Formeleinheit $(\text{SCN})_x$ für Polyrhodan berechneten Werte aufgeführt.

	I	II	III
S	50,13 %	50,85 %	55,21 %
C	23,87 %	19,67 %	20,67 %
H	0,68 %	1,05 %	-
N	23,42 % 23,10 %	23,90 %	24,13 %

Tabelle VI

Auch E.SÖDERBÄCK hat bei seinen, aus Dirhodan entstandenen Polymerisationsprodukten einen zu niedrigen Schwefelwert erhalten, während bei den aus der Zersetzung von Sulfurylrhodanid entstandenen Produkten der Kohlenstoffwert über dem für Polyrhodan berechneten Wert liegt. Der etwas zu hohe Wert für Kohlenstoff und der Gehalt an Wasserstoff dürfte auf geringe Mengen organischen Lösungsmittels zurückzuführen sein, welches bei der Polymerisation leicht eingeschlossen werden kann.

Nach diesem Befund zerfällt Sulfurylrhodanid beim Aufwärmen auf Raumtemperatur oder in unter Rückfluß kochendem Benzol primär in Schwefeldioxyd und Dirhodan (80), welches, in diesen Temperaturbereichen nicht beständig, zu Pseudorhodan polymerisiert, gemäß der Beziehung:



Der Zerfall des Sulfurylrhodanids in Schwefeldioxyd und Dirhodan und die anschließende Polymerisation des Dirhodans zu "Pseudorhodan" erfolgen bei Raumtemperatur in Ätherlösung jedoch nicht spontan. So konnten nach Aufwärmen einer ätherischen Sulfurylrhodanid-Lösung bekannten Gehalts auf Raumtemperatur im anschließend abgezogenen Äther 78 % des berechneten Schwefeldioxyds ermittelt werden (Versuch 43). Neben SO_2 konnte aber im Destillat auch noch Rhodanid nachgewiesen werden, was auf eine unvollständige Polymerisation des Dirhodans schließen läßt. Dagegen konnten in einer 2 Tage lang bei Raumtemperatur belassenen ätherischen Sulfurylrhodanid-Lösung im Destillat 93 % des berechneten Schwefeldioxyds gefunden werden, während Rhodanid nur noch in Spuren nachgewiesen werden konnte (Versuch 44).

Kocht man dagegen eine ätherische Sulfurylrhodanid-Lösung in Benzol unter Rückfluß, so erfolgt der Zerfall zu Schwefeldioxyd und "Pseudorhodan" relativ rasch und quantitativ. Das beim Zerfall entstandene Schwefeldioxyd wurde jodometrisch bzw. nach erfolgter Oxydation über BaSO_4 gravimetrisch ermittelt; das "Pseudorhodan" wurde durch direkte Auswaage des Polymerisats im Reaktionskölbchen nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum bei 40°C , bestimmt (Versuch 45). Es wurden für den Zerfall von 368 mg $\text{SO}_2(\text{SCN})_2$ folgende Werte gefunden:

Schwefeldioxyd: gef. 129,2 mg; ber. 131 mg
 132,2 mg;

"Pseudorhodan": gef. 243,4 mg; ber. 236 mg $(\text{SCN})_2$

6. Umsetzung von SO_2Cl_2 mit AgSCN
in siedendem Benzol

Da Sulfurylrhodanid bei Raumtemperatur und höheren Temperaturen zu Schwefeldioxyd und Dirhodan zerfällt, schien es zweifelhaft, daß die von G.S.FORBES und H.H.ANDERSON angegebene Umsetzung von Sulfurylchlorid mit Silberrhodanid in siedendem Benzol zu Produkten führt, die mit Sulfurylrhodanid identisch sind. Zur Überprüfung des bei dieser Reaktion entstehenden Produktes wurde nach Vorschrift der Autoren Sulfurylchlorid mit Silberrhodanid in unter Rückfluß kochendem Benzol umgesetzt (Versuch 46), und das aus der Reaktion resultierende pulverförmige und ziegelrote Produkt quantitativ auf Schwefel, Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff untersucht. Die gefundenen Werte sind in Tabelle VII den für Dirhodan und Sulfurylrhodanid berechneten Werten gegenübergestellt. Zum Vergleich sind die Analysenwerte des beim Zerfall von Sulfurylrhodanid in siedendem Benzol entstehenden Reaktionsproduktes beigelegt.

	ber.für $\text{SO}_2(\text{SCN})_2$	Produkt nach G.S.FORBES / H.H.ANDERSON	ber.für $(\text{SCN})_2$	Zerfalls- produkt von $\text{SO}_2(\text{SCN})_2$
S	53,37 %	51,26 %	55,26 %	50,13 %
C	13,33 %	24,06 %	20,67 %	23,87 %
H	-	0,65 %	-	0,68 %
N	15,54 %	24,19 %	24,12 %	23,42 %

Tabelle VII

Wie aus der Tabelle VII zu entnehmen ist, entsprechen Kohlenstoffgehalt und Stickstoffgehalt des nach Angaben von FORBES und ANDERSON dargestellten Produktes nicht annähernd den für Sulfurylrhodanid berechneten Werten, wogegen gute Übereinstimmung

nung mit der empirischen Zusammensetzung für "Pseudorhodan" gefunden wird, welches bei der Polymerisation von Dirhodan in erwärmten organischen Lösungsmitteln entsteht. Auch ein Vergleich des chemischen Verhaltens spricht für die Identität der Produkte (Versuch 47). Sie lösten sich in heißer Natron- bzw. Kalilauge und ergaben beim Ansäuern der Lösungen einen dunkelgelben Niederschlag. Nach dem Filtrieren bewirkte Zusatz von Eisen(III)-chlorid eine tiefrote Färbung, während in keinem Fall Sulfat im Filtrat nachgewiesen werden konnte. Auch beim trockenen Erhitzen im Reagenzglas verhielten sich die Produkte gleich und schlugen an der kühleren Gefäßwand elementaren Schwefel nieder.

Wenn auch von FORBES und ANDERSON bemerkt wird, daß der von ihnen für ihr Produkt verwendete Name "Sulfurylthiocyanat" bzw. die Formel $\text{SO}_2(\text{SCN})_2$ nicht beabsichtigen, irgendwelche Aussagen hinsichtlich der Struktur der Verbindung zu machen, so kann es sich nach dem hier erhaltenen analytischen Befund überhaupt nicht um eine derartige Verbindung handeln. Die Zusammensetzung der Verbindung entspricht weder der des Sulfurylthiocyanats (Sulfurylrhodanids), noch der des Sulfurylisothiocyanats $\text{SO}_2(\text{NCS})_2$, sondern der empirisch gefundenen Zusammensetzung von "Pseudorhodan", welches bei der Zersetzung von Dirhodan in organischen Lösungsmitteln entsteht.

7. Versuche zur Isolierung von $\text{SO}_2(\text{SCN})_2$

Die Versuche zur Isolierung von Sulfurylrhodanid aus verschiedenen Lösungsmitteln wurden bei tieferen Temperaturen vorgenommen, da die Verbindung, wie entsprechende Versuche zeigten, schon bei Raumtemperatur weitgehend in Schwefeldioxyd und Dirhodan zerfällt. Jedoch setzt der Zerfall des Sulfurylrhodanids schon bei wesentlich tieferen Temperaturen ein, wenn das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen wird. So konnten nach Abdestillieren des Äthers bei -30°C im Vakuum größere Mengen Schwefeldioxyd im Destillat gefunden werden,

welche aus dem Zerfall des Sulfurylrhodanids stammen (Versuch 48). Um das Lösungsmittel bei noch tieferen Temperaturen abziehen zu können, wurde Sulfurylrhodanid in Methylchlorid dargestellt und das Lösungsmittel bei -80°C im Hochvakuum abgezogen (Versuch 49). Selbst bei dieser Temperatur zerfällt das Sulfurylrhodanid im Vakuum nahezu quantitativ. So konnten im Destillat 94 % der für den quantitativen Zerfall der Verbindung berechneten Menge Schwefeldioxyd bestimmt werden, während als Rückstand rein weiße Kristalle von festem Dirhodan verblieben.

Entsprechende Versuche unter Verwendung von Dimethyläther und Äthylmethyläther zeigten, daß diese Lösungsmittel zur Darstellung von Sulfurylrhodanidlösungen ungeeignet sind. Setzt man nämlich Sulfurylchlorid mit Silberrhodanid in Äthylmethyläther bei -78°C um und zieht anschließend das Lösungsmittel bei -50°C im Vakuum ab, so färbt sich die Lösung während des Einengens langsam rot, bis schließlich ein bei dieser Temperatur kaum mehr destillierender Rückstand verbleibt, der deutlich in 2 Schichten getrennt ist. Die spezifisch leichtere, rotgefärbte Flüssigkeit konnte als konzentrierte Lösung von freier Rhodanwasserstoffsäure in Äthylmethyläther identifiziert werden; die spezifisch schwerere, gelbe, ölige Flüssigkeit ließ dem Verhalten nach auf das Vorliegen einer konzentrierten Äther-Dirhodanlösung schließen (Versuch 50). Ein ähnliches Ergebnis zeigte ein entsprechender Versuch mit Dimethyläther.

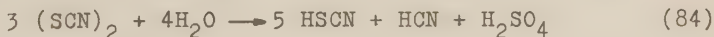
Während also Diäthyläther bei -50°C gegenüber Sulfurylchlorid relativ stabil ist, werden Äthylmethyläther und Dimethyläther selbst bei tieferen Temperaturen merklich von Sulfurylchlorid angegriffen. Der bei dieser Nebenreaktion entstehende Chlorwasserstoff reagiert dann mit Silberrhodanid unter Bildung von freier Rhodanwasserstoffsäure.

Da beim Abziehen des Lösungsmittels einer Sulfurylrhodanidlösung selbst bei tiefen Temperaturen nur die Zerfallsprodukte der Verbindung: Dirhodan und Schwefeldioxyd ermittelt

werden konnten, lag zunächst der Verdacht nahe, daß Sulfurylrhodanid schon bei der Darstellung weitgehend in Schwefeldioxyd und Dirhodan zerfällt oder überhaupt nur mit diesen Zerfallsprodukten im Gleichgewicht gemäß



vorliegt, welches beim Abdestillieren des Lösungsmittels und des leicht flüchtigen Schwefeldioxyds ganz nach rechts verschoben wird. Das Vorliegen eines solchen Gleichgewichts zwischen Sulfurylrhodanid und seinen Zerfallsprodukten konnte jedoch, wie folgende Versuche zeigen, nicht bestätigt werden. Läßt man eine frisch zubereitete Lösung von Sulfurylrhodanid in Äther oder Methylchlorid zu einer eisgekühlten wäßrigen NaHCO_3 -Lösung zutropfen, so lassen sich nur Spuren von Schwefeldioxyd in der Lösung nachweisen, während die für die Verseifung des Sulfurylrhodanids berechnete Menge Sulfat nahezu quantitativ gefunden werden konnte (Versuch 51). Andererseits konnte nach Vereinigung äquimolekularer Mengen SO_2 und $(\text{SCN})_2$ in Äther bei -50°C selbst nach längerem Stehen keine Bildung von Sulfurylrhodanid nachgewiesen werden (Versuch 52). Nach Reaktion einer solchen Lösung mit einer eisgekühlten wäßrigen NaHCO_3 -Lösung konnte das eingesetzte Schwefeldioxyd zu 97 % bestimmt werden, während die gebildeten geringen Sulfatmengen in der Größenordnung lagen, welche sich beim Umsatz von Dirhodan mit Wasser nach H.P.KAUFMANN und F.KÖGLER ⁸¹⁾ gemäß



gebildet werden können. Die Reaktion (84) verläuft aber nach Untersuchungen von H.LECHER und Mitarbeitern ⁸²⁾ und F.SEEL und E.MÜLLER ⁸³⁾ nicht ganz eindeutig und ist u.a. abhängig vom pH-Wert.

Auch bei 0°C reagieren Schwefeldioxyd und Dirhodan in Äther nicht in nachweisbaren Mengen zu Sulfurylrhodanid; das eingesetzte Schwefeldioxyd konnte zu 98 % unverändert wieder-

gefunden werden (Versuch 53). Andererseits empfehlen F. SEEL und E. MÜLLER flüssiges Schwefeldioxyd als ausgezeichnetes Lösungsmittel für Dirhodan, welches nach Angabe der Verfasser nicht mit dem Lösungsmittel reagiert. Der Zerfall des Sulfurylrhodanids in Schwefeldioxyd und Dirhodan ist demnach irreversibel!

8. Versuch zur Darstellung von $\text{SO}_2(\text{SeCN})_2$

Die Darstellung von Sulfurylselenocyanat wurde, analog der Darstellung von Sulfurylrhodanid, durch Umsetzen von Sulfurylchlorid mit überschüssigem AgSeCN in tiefgekühltem Äther versucht. Auch hier läßt sich der Austausch des Chlors gegen die SeCN -Gruppe durch potentiometrische Titration in übersichtlicher Weise verfolgen. Da die Selenocyanatgruppe von Säuren rasch zersetzt wird, wurden die Titrationsen nach R. RIPAN ⁸⁴⁾ in bicarbonatalkalischem-Medium durchgeführt.

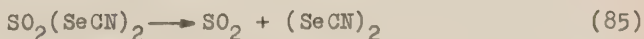
Das zur Reaktion benötigte Silberseleocyanat wurde nach der Vorschrift von L. BIRCKENBACH und K. KELLERMANN ⁸⁵⁾ durch Fällen einer wäßrigen KSeCN -Lösung mit verdünnter Silbernitratlösung unter Zusatz einiger Tropfen Ammoniak dargestellt, wobei man ein besonders feinkörniges und reaktionsfähiges Produkt erhält.

Schon nach der ersten Zugabe von feinpulverisiertem Silberseleocyanat zu der -60°C kalten Sulfurylchlorid-Äther-Lösung trat nach wenigen Minuten Gelbfärbung der Lösung auf, die in ihrer Intensität mit steigender Konzentration an Selenocyanat (bei gleichzeitiger Abnahme der Chloridkonzentration) in der Ätherlösung zunahm (Versuch 54). Nach 4 Stunden Reaktionszeit war das Chlorid der Reaktionslösung quantitativ durch Selenocyanat ersetzt, die Lösung klar und intensiv gelb gefärbt. Gegen Ende der Reaktion trat ein starker Geruch nach Schwefeldioxyd auf! Vermutlich ist Sulfurylselenocyanat noch weitaus unbeständiger als Sulfurylrhodanid und zerfällt schon bei der Darstellung, selbst bei einer Temperatur von -60°C ,

in die Komponenten Schwefeldioxyd und Diselenocyan (SeCN)₂, auf dessen Bildung die intensive Gelbfärbung der Reaktionslösung zurückgeführt wird.

Tropft man eine Probe der ätherischen Reaktionslösung in Wasser ein, so fallen augenblicklich größere Mengen an rotem Selen aus, welches durch Reduktion des Selenocyanats durch das gleichzeitig vorliegende Schwefeldioxyd gebildet wird. Selbst in bicarbonatalkalischem Medium wird an der Eintropfstelle das Selenocyanat vom Schwefeldioxyd zu rotem, elementarem Selen reduziert. Erst bei Verwendung stark alkalischer Lösungen läßt sich diese Wechselwirkung zwischen Schwefeldioxyd und Diselenocyan verhindern, wenn man beim Eintropfen der ätherischen Reaktionslösung gleichzeitig kräftig umschwenkt.

Ein Teil der ätherischen Lösung wurde im Vakuum bei -30° destilliert, wobei nach Abdestillieren des Äthers gelbe Kristalle zurückblieben, welche als Diselenocyan identifiziert werden konnten. Die im Destillat bestimmte Menge an Schwefeldioxyd verhielt sich zum im Destillationsrückstand bestimmten Selen wie 1 : 1,88, was dem Zerfall des Sulfurylselenocyanats nach



entspricht, welcher aber im Gegensatz zu Sulfurylrhodanid, vermutlich schon bei der Darstellung der Verbindung eintritt.

9. Zusammenfassung und Diskussion

Die Umsetzung von Sulfurylchlorid mit den Quecksilber- und Alkalisalzen der Rhodanwasserstoffsäure bei Raumtemperatur in organischen Lösungsmitteln führte in keinem Fall zum Sulfurylrhodanid.

Bei der Verwendung von inerten organischen Lösungsmitteln wie z.B. Benzol oder Tetrachlorkohlenstoff, wurde hauptsächlich das bei Raumtemperatur instabile Dirhodan gebildet, welches wegen seiner Zersetzlichkeit nicht direkt analysiert werden konnte. Die Bildung von Dirhodan geht aber aus dem chemischen Verhalten bzw. der Art der Zersetzungsprodukte eindeutig hervor.

Die Reaktion von Sulfurylchlorid mit Rhodaniden in Äther verlief dagegen bei Raumtemperatur vorzüglich unter Bildung von Rhodanwasserstoffsäure bzw. dessen Ätherat, was hauptsächlich darauf zurückzuführen ist, daß Sulfurylchlorid schon bei Raumtemperatur mit Äther unter Bildung größerer Mengen Chlorwasserstoff reagiert, welcher aus den entsprechenden Rhodaniden Rhodanwasserstoffsäure in Freiheit zu setzen vermag. Bei vorsichtiger Destillation läßt sich das Monoätherat der Rhodanwasserstoffsäure isolieren. Freie Rhodanwasserstoffsäure ist zwar, ähnlich wie Dirhodan, eine bei Raumtemperatur unbeständige Verbindung⁸⁶⁾, jedoch wird die Zersetzung unter der stabilisierenden Wirkung von Äther merklich verzögert, was eine quantitative Untersuchung der Reaktionsprodukte ermöglichte. Während wäßrige Lösungen, deren Gehalt an Rhodanwasserstoffsäure über 5 % liegt, bei Raumtemperatur rasch zersetzt werden, sind nach Untersuchungen von M. BATTEGA und E. HEGAZI⁸⁷⁾ Lösungen von Rhodanwasserstoffsäure in kaltem Äther bis zu einem Gehalt von 25 % relativ stabil.

Auch die Umsetzung von ätherischer Chlorwasserstoffsäure mit festem Kaliumrhodanid, welche durch Spuren von Wasser stark beschleunigt wird, führt bei entsprechender Destillation zum Monoätherat der Rhodanwasserstoffsäure. Wasserfreie und farblose Lösungen von Rhodanwasserstoffsäure in Äther lassen sich bequem durch Umsetzung von gekühlter ätherischer Chlorwasserstoffsäure und trockenem Silberrhodanid darstellen.

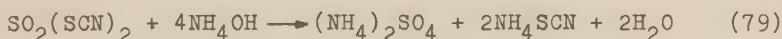
Während die bei Raumtemperatur durchgeführten Versuche nur zu den Zersetzungsprodukten des Sulfurylrhodanids führten, gelang es durch Umsetzung von Sulfurylchlorid mit Silberrhodanid in Äther bei -50°C (und noch tieferen Temperaturen)

in übersichtlicher Reaktion gemäß



Sulfurylrhodanid in ätherischer Lösung darzustellen. Der während der Reaktion stattfindende Austausch des Chlorids gegen Rhodanid konnte durch potentiometrische Titration messend verfolgt werden. Die Reaktion ist stark abhängig vom polaren Charakter des Lösungsmittels und der Art der verwendeten Salze der Rhodanwasserstoffsäure. So konnte z.B. in "Frigen 12" selbst nach 2 tägiger Versuchsdauer keine Reaktion nachgewiesen werden, während in Diäthyläther, n-Butylchlorid und Methylchlorid die Umsetzung von SO_2Cl_2 mit AgSCN in wenigen Stunden beendet war. Die Versuche, AgSCN durch KSCN , $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ oder $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ zu ersetzen, ergaben keine befriedigenden Ergebnisse.

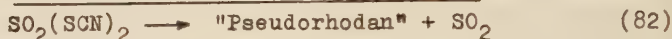
Die Existenz des Sulfurylrhodanids in den so dargestellten Lösungen konnte durch Hydrolyse der Verbindung mit wäßriger Ammoniaklösung, die analog der Hydrolyse des Sulfurylchlorids verläuft, eindeutig bewiesen werden. Gemäß der Reaktionsgleichung



konnte nach der Umsetzung einer kalten, ätherischen Sulfurylrhodanidlösung mit wäßrigem Ammoniak aus der Reaktionslösung ein Salzgemisch isoliert werden, in dem $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ und NH_4SCN im Molverhältnis 1 : 2 vorlagen.

Sulfurylrhodanid ist eine thermisch sehr instabile Verbindung und zerfällt schon unterhalb Raumtemperatur in Lösung langsam primär zu SO_2 und $(\text{SCN})_2$. Bei Raumtemperatur langsam, dagegen verhältnismäßig rasch bei höheren Temperaturen (z.B. in siedendem Benzol) polymerisiert das aus dem Zerfall des Sulfurylrhodanids resultierende Dirhodan zu nicht genau definierten Polymerisationsprodukten, die in der Literatur unter

dem Namen "Polyrhodan" bzw. "Pseudorhodan" bekannt sind. So kann der Zerfall des Sulfurylrhodanids etwa wie folgt formuliert werden:



Es konnte ferner nachgewiesen werden, daß das von G.S.FORBES und H.H.ANDERSON durch Umsetzung von SO_2Cl_2 mit AgSCN in siedendem Benzol dargestellte "Sulfurylthiocyanat" mit dem Zerfallsprodukt des Sulfurylrhodanids: "Pseudorhodan" identisch ist.

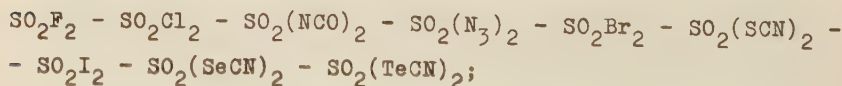
Alle Versuche zur Isolierung des Sulfurylrhodanids aus den entsprechenden Lösungsmitteln schlugen wegen der hohen Instabilität der Verbindung fehl. So konnten im Vakuum selbst bei -80°C nur die Zerfallsprodukte SO_2 und Dirhodan isoliert werden.

Ferner konnte ein anfänglich vermutetes Gleichgewicht des Sulfurylrhodanids mit seinen Zerfallsprodukten nach



nicht nachgewiesen werden, da bei der Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Dirhodan unter verschiedenen Bedingungen kein Anzeichen einer Reaktion zu beobachten war. Der Zerfall des Sulfurylrhodanids ist demnach unter den hier untersuchten Bedingungen irreversibel!

Die thermische Stabilität des Sulfurylrhodanids ist also geringer, als z.B. bei Sulfurylfluorid oder Sulfurylchlorid und entspricht damit etwa folgender Reihe:



bei der nur die ersten vier Verbindungen bekannt und unter Normalbedingungen stabil sind. Wie schon P.W.SCHENK und H.BLOCHING⁸⁸⁾ bei den Versuchen zur Darstellung von Thio-
nitylcyanid bzw. Thionylrhodanid auffiel, entspricht diese Reihe der von L.BIRCKENBACH und K.KELLERMANN⁸⁵⁾ angegebenen
"Spannungsreihe" der Halogene und Pseudohalogene:



sowie dem Molvolumen des Halogens bzw. Pseudohalogens, wie ein Vergleich der Molvolumina, z.B. der entsprechenden Kaliumsalze zeigte:

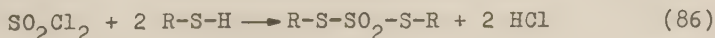
KF	KCl	KOCN	KN ₃	KCN	KBr	KSCN	KI
23,4	37,5	39,4	39,4	42,8	43,9	51,6	53,2

Auch das Sulfurylselenocyanat reiht sich in diese Folge ein. Während Sulfurylrhodanid bei -50°C in Lösung noch relativ beständig ist, zerfällt Sulfurylselenocyanat vermutlich schon bei der Darstellung in SO₂ und (SeCN)₂.

VI. Einwirkung von SO₂Cl₂ auf Mercaptane bei tiefen Temperaturen

1. Literatur und Allgemeines

Nachdem E.COURANT und V.v.RICHTER¹⁾ schon versuchten, durch Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Natriumsulfid die unbekannte Dithioschwefelsäure zu erhalten (vgl.S.2), ließen sie mit dem gleichen Ziele Sulfurylchlorid auch auf Mercaptan einwirken, um nach der Reaktionsgleichung:

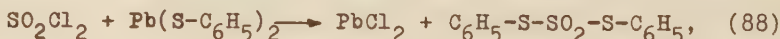


eventuell zum Ester der Dithioschwefelsäure zu kommen. Die bei Raumtemperatur durchgeführten Versuche unter Verwendung von Natriumäthylmercaptan in Natronlauge bzw. freiem Äthylmercaptan in Wasser führten fast quantitativ zur Bildung von Diäthyldisulfan unter Abspaltung von Schwefeldioxyd und Chlorwasserstoff bzw. Bildung von Natriumchlorid gemäß

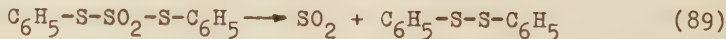


Auch bei Ausschluß von Wasser verläuft die Reaktion zwischen Sulfurylchlorid und Mercaptanen nach (87), wie B.HOLMBERG⁸⁹⁾ und andere Autoren feststellten, die diese Reaktion zur Darstellung entsprechender organischer Disulfane in Äther und anderen wasserfreien Lösungsmitteln benützten.

Interessant ist dagegen die Beobachtung von H.O.JONES und H.S.TASKER⁹⁰⁾, daß bei der Umsetzung von Bleiphenylmercaptid mit Sulfurylchlorid die Reaktion, die bei Raumtemperatur wohl auch nach Gleichung (87) verläuft, bei der Temperatur einer Kältemischung zu einer rötlichgelben Lösung führt, die erst beim Aufwärmen Schwefeldioxyd abspaltet und unter gleichzeitiger Entfärbung in Diphenyldisulfan übergeht. Das veranlasste die Autoren zu der Annahme, daß primär "Diphenyldithiosulfat" entsteht:



welches erst beim Aufwärmen nach



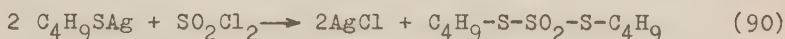
zu Schwefeldioxyd und Diphenyldisulfan zerfällt. Es ist jedoch nicht gelungen, das "Diphenyldithiosulfat" direkt nachzuweisen oder zu isolieren.

Dagegen berichten A.SIMON und D.KUNATH⁹¹⁾ in einer vorläufigen Mitteilung, daß die Darstellung von Methylsulfansulfonsäurechlorid $\text{CH}_3\text{-S-SO}_2\text{-Cl}$ durch Umsetzen von stöchiometrischen Mengen Sulfurylchlorid und Methylmercaptan in Äther

bei -50°C gelungen ist und daß im Rahmen der "Spektroskopischen Untersuchungen an Derivaten der Thioschwefelsäure" Raman- und IR-Aufnahmen u.a. auch von Bis-methylsulfan-sulfon angefertigt wurden, ohne jedoch weitere Daten über Darstellung oder Eigenschaften der Verbindung anzugeben.

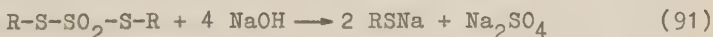
2. Umsetzung von SO_2Cl_2 mit Silber-n-Butylmercaptid

Es wurde zunächst versucht, analog der Darstellung von Sulfurylrhodanid, durch Umsetzung von Sulfurylchlorid mit Silber-n-Butylmercaptid in Äther bei -50°C gemäß



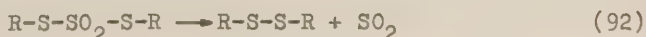
den Ester der hypothetischen Dithioschwefelsäure darzustellen. Das eingesetzte überschüssige Silbermercaptid reagierte im Verlaufe einer 6 stündigen Reaktionszeit quantitativ mit dem Chlor des Sulfurylchlorids unter Bildung von Silberchlorid, was durch Überprüfung der Chloridkonzentration der Reaktionslösung festgestellt werden konnte (Versuch 55).

Um zu überprüfen, ob in der Reaktionslösung nach Versuchsbeendigung eine Verbindung des Typs $\text{R-S-SO}_2\text{-S-R}$ vorliegt, wurden einige ml der noch kalten Lösung mit gekühlter, wäßriger Natronlauge versetzt, was gemäß der zu erwartenden Verseifungsreaktion nach



Sulfat ergeben müßte, was aber nach Zusatz von BaCl_2 zu der angesäuerten Lösung nicht festgestellt werden konnte.

Bei der quantitativen jodometrischen Bestimmung von Schwefeldioxyd in der Lösung, konnten jedoch 95,4 % des für den quantitativen Zerfall der Verbindung nach

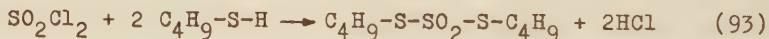


berechneten Schwefeldioxyds gefunden werden. Daß der Jodverbrauch bei der Titration auf die Reaktion mit dem nach (92) gebildeten Schwefeldioxyd zurückzuführen ist und nicht auf eine Reaktion mit etwa nach (91) gebildeten Mercaptanen, konnte durch Zusatz von BaCl_2 zu einer austitrierten Probe festgestellt werden, die im Gegensatz zu der nicht mit Jod oxydierten Lösung, einen Niederschlag von Bariumsulfat ergab.

Daraus ist zu ersehen, daß im Gegensatz zu Sulfurylrhodanid die hier erwartete Verbindung $\text{C}_4\text{H}_9\text{-S-SO}_2\text{-S-C}_4\text{H}_9$ selbst bei -50°V schon weitgehend in Schwefeldioxyd und Diäbutyldisulfan zerfällt.

3. Umsetzung von SO_2Cl_2 mit n-Butylmercaptan bei -80°C

Um bei noch tieferen Temperaturen arbeiten zu können, wurde Sulfurylchlorid bei -80°C in 1,1-Difluoräthylen gelöst und mit n-Butylmercaptan im Molverhältnis 1 : 2 bei dieser Temperatur zur Reaktion gebracht (Versuch 56). Das Eintreten einer Reaktion war deutlich durch Gelbfärbung der anfangs farblosen Lösung zu erkennen. Beim Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum bei -100°C destillierten 83 % des für die Reaktion nach

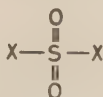


berechneten Chlorwasserstoffs mit dem Lösungsmittel über, dagegen nur ca. 9,14 % Schwefeldioxyd.

Als Rückstand verblieb bei der Destillation eine bei -100°C gelbe, gallertartige Substanz, die beim Aufwärmen auf Raumtemperatur unter Abgabe von Schwefeldioxyd farblos und flüssig wurde und letztlich als Diäbutyl-disulfan identifiziert werden konnte.

VII. Diskussion der Versuchsergebnisse

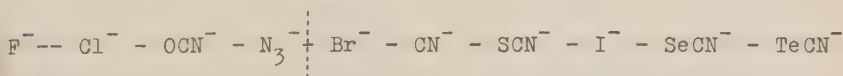
Beim Vergleich einer Reihe bekannter Sulfurylverbindungen fällt auf, daß Verbindungen vom Typ



thermisch umso stabiler sind, je größer die Elektronegativität der Liganden "X" ist.

So bildet Fluor, das bekanntlich elektronegativste Element, dem L. PAULING ⁹²⁾ in seiner Elektronegativitätsskala den Vergleichswert 4 zugeordnet hat, das sehr stabile Sulfurylfluorid: SO_2F_2 . Während nun Chlor (mit dem Elektronegativitätswert 3) das noch bis ca. 260°C thermisch stabile Sulfurylchlorid zu bilden vermag, sind bis jetzt sämtliche Versuche zur Darstellung von Sulfurylbromid (Elektronegativität für Brom = 2,8) und Sulfuryljodid (Elektronegativität für I = 2,4) gescheitert.

Ähnlich liegen die Verhältnisse bei den entsprechenden Sulfuryl-Pseudohalogenverbindungen. Wenn auch die Elektronegativitätswerte der Pseudohalogene in Bezug auf die "PAULING'sche Elektronegativitätsskala der Elemente" nicht bekannt sind, so lassen sich die Pseudohalogene doch in etwa in die Reihe der Halogene durch die von L. BIRCKENBACH und K. KELLERMANN ⁸⁵⁾ angegebene "Spannungsreihe der Halogene und Pseudohalogene" einreihen. Die Autoren, die die Zersetzungsspannung einer Reihe von Kaliumsalzen der Halogene und Pseudohalogene vergleichend gemessen haben, kamen zu folgender "Spannungsreihe":



So sind entsprechend dieser Reihe bis jetzt nur die Sulfurylverbindungen der links vom Brom stehenden Pseudohalogene (und auch Halogene) bekannt und unter Normalbedingungen stabil

wie z.B. das Sulfurylazid $\text{SO}_2(\text{N}_3)_2$ ⁹³⁾ und das von R.APPEL und H.GERBER ⁹⁴⁾ dargestellte Sulfuryldiisocyanat $\text{SO}_2(\text{NCO})_2$.

Es bedarf also anscheinend stark elektronegativer Partner, um das durch Resonanz

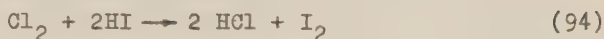


energetisch stark begünstigte Schwefeldioxyd, das bekanntlich die stabilste Schwefelsauerstoffverbindung darstellt, unter Bildung einer Sulfurylverbindung chemisch zu binden.

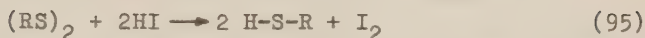
So ist die Rhodanidgruppe, die in der "Spannungsreihe" von L.BIRCKENBACH und K.KELLERMANN rechts vom Brom steht, nur bei ca. -50°C (und tiefer) in der Lage, Sulfurylrhodanid zu bilden, während nach den vorliegenden Untersuchungen bei Raumtemperatur (oder im Vakuum) sehr rasch der Zerfall zu Schwefeldioxyd und Dirhodan eintritt. Die im Vergleich zu Rhodanid und Jod noch schwächer elektronegative Selenocyan-Gruppe vermag in dem hier untersuchten Temperaturbereich anscheinend überhaupt nicht mehr eine stabile Sulfurylverbindung zu bilden; das vielleicht intermediär gebildete Sulfurylselenocyanat zerfällt, selbst bei -60°C , zu Schwefeldioxyd und Diselenocyan.

Ähnlich wie die SCN^- - und SeCN^- -Gruppe, verhält sich auch die R-S^- -Gruppe gegenüber Schwefeldioxyd. Es scheint danach gerechtfertigt, die Mercaptide bzw. die entsprechenden Disulfane, nicht nur in diesem Zusammenhang, zu den Pseudohalogenen zu rechnen. So bilden sie analog den Halogenen und Pseudohalogenen schwerlösliche Schwermetallverbindungen oder besitzen auch gegenüber den Hydriden der weniger elektronegativen Halogene eine Oxydationswirkung, wie das tatsächlich gegenüber Jodwasserstoff der Fall ist. In wasserfreien Lösungsmitteln reagieren organische Disulfane mit gasförmigem

Wasserstoff analog z.B. dem Chlor

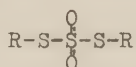


häß



ger Ausscheidung äquivalenter Mengen Jod zu den entsprechenden Hydriden ⁹⁵⁾. Auf Grund dieser Reaktion, die mit Wasserstoff nicht mehr stattfindet und dem Verhalten gegenüber Schwefeldioxyd, sowie unter Berücksichtigung der Stellung des Schwefels in der PAULING'schen Elektronegativitätsskala, ist die RS⁻-Gruppe in der "Spannungsreihe" auf jeden Fall zwischen Brom und Jod einzureihen.

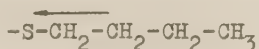
So ist zunächst verständlich, daß Verbindungen vom Typ



so instabil sein müssen, wie etwa "Sulfurylbromid" oder "Sulfuryljodid". Dabei ist allerdings zu berücksichtigen, daß die Elektronegativität von der mit dem Schwefel verbundenen Gruppe noch verschieden beeinflusst werden kann. So ist es gelungen, bei tieferen Temperaturen Sulfurylrhodanid darzustellen, während "Sulfurylbutylmercaptid" schon bei -50°C in Schwefeldioxyd und Dibutyldisulfan zerfällt. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die Richtung des durch den +F-Effekt der Cyangruppe bedingten "Elektronenzugs" in der Rhodanidgruppe



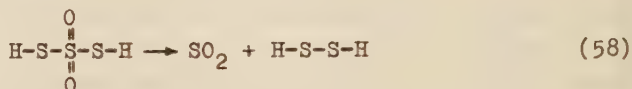
von dem -F-Effekt der Alkylgruppe in Butylmercaptid



umgekehrt wird, und somit die Tendenz, dem Bindungssystem des Schwefeldioxyds Elektronen zu entziehen, d.h. den Schwefel

zur Oxydationsstufe +6 zu oxydieren, vermindert wird.

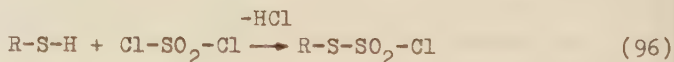
Ähnliche Überlegungen gelten schließlich auch für die Sulfhydrylgruppe -S-H, deren Stellung in der "Spannungsreihe" demgemäß etwa zwischen Rhodanid und Jod einzureihen ist. Somit ist es auch verständlich, daß auch die hypothetische Dithioschwefelsäure eine sehr instabile Verbindung sein muß, die analog der Zerfallstendenz ähnlich gebauter Sulfurylverbindungen gemäß



in Disulfan und Schwefeldioxyd zerfällt.

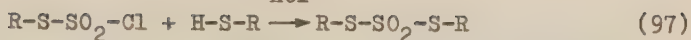
Interessant ist in diesem Zusammenhang die Existenz eines Sulfurylfluoridbromids: F-SO₂-Br, welches thermisch bis ca. 300°C stabil ist ⁹⁶). Hier vermag also sogar noch das wenig elektronegative Brom mit Schwefeldioxyd im Verein mit einem sehr stark elektronegativen Partner eine stabile Sulfurylverbindung zu bilden, während bekanntlich Sulfurylbromid unter Normalbedingungen nicht existent ist. Es ist demnach prinzipiell möglich, daß unsymmetrisch gebaute Sulfurylverbindungen mit einem wenig elektronegativen Liganden, durch einen stark elektronegativen Liganden stabilisiert werden.

Diese Tatsache macht es verständlich, daß z.B. bei der Umsetzung von Mercaptan mit Sulfurylchlorid im Molverhältnis 1 : 1 in Äther bei -50°C nach A.SIMON und D.KUNATH ⁹¹) die Reaktion



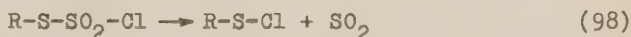
auf der Stufe des Alkylsulfansulfonsäurechlorids stehen bleibt und nicht sofort zum Ester der Dithioschwefelsäure RS-SO₂-SR durchläuft. Bei dieser Temperatur vermag also das elektronegative Chlor diese "Sulfurylverbindung" noch zu stabilisieren. Bei weiterem Zusatz von Mercaptan bildet sich gemäß

-HCl



der Ester der Dithioschwefelsäure, welcher jedoch wegen der geringen Elektronegativität der $R-S^-$ -Gruppe, selbst bei $-50^\circ C$ nicht mehr stabil ist und zu Schwefeldioxyd und Disulfan zerfällt.

Der Einfluß des Chlors auf die Stabilität einer unsymmetrischen Sulfurylverbindung ist aber weit geringer, als es bei Fluor der Fall ist. So ist z.B. kein dem Sulfurylfluoridbromid entsprechendes Sulfurylchloridbromid bekannt. Demgemäß kann auch das Alkylsulfansulfonsäurechlorid unter Normalbedingungen nicht stabil sein. Tatsächlich zerfällt das nach (96) dargestellte Butylsulfansulfonsäurechlorid ("Sulfuryl-butylmercaptid-chlorid") bei Raumtemperatur gemäß

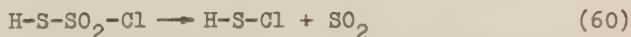


quantitativ zu $RS-Cl$ und SO_2 (Versuch 57), wie auf Grund obiger Überlegung zu erwarten war.

Somit ist es unwahrscheinlich, daß bei der Thiolyse von Sulfurylchlorid bei Raumtemperatur überhaupt eine Bildung der hypothetischen Dithioschwefelsäure stattfindet. Es darf angenommen werden, daß als erster Reaktionsschritt gemäß



das Säurechlorid der Thioschwefelsäure ("Sulfuryl-hydrosulfid-chlorid") gebildet wird, welches dann analog dem Zerfall des Butylsulfonsäurechlorids (bei Raumtemperatur) nach



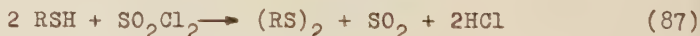
primär zu Schwefeldioxyd und thiounterchloriger Säure zerfällt. Die Folgereaktionen hängen dann von der Art und den Konzentrationen der weiteren, noch im Reaktionsgemisch vorgelegenden Verbindungen ab (vgl. S. 49, 53 und 56).

Daß der erste Schritt bei der Thiolyse von Sulfurylchlorid mit Schwefelwasserstoff nach Reaktionsgleichung (55) verläuft, und nicht, wie noch möglich wäre, über eine primäre Reduktion des Sulfurylchlorids durch Schwefelwasserstoff gemäß

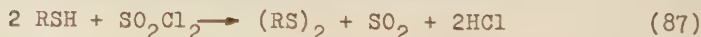
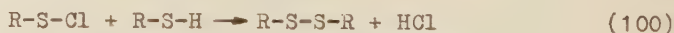
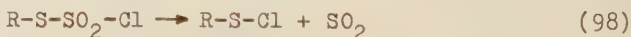
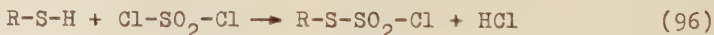


zu Thionylchlorid, welches dann mit Schwefelwasserstoff weiterreagiert, geht aus einem entsprechenden Versuch hervor, bei dem Thionylchlorid und Schwefelwasserstoff im Verhältnis 1 : 1 in benzolischer Lösung eingesetzt wurden. Selbst nach 4 Wochen stehen bei Raumtemperatur, konnten aus dem Reaktionsgemisch noch ca. 50 % unveränderter Schwefelwasserstoff isoliert werden (Versuch 58). Daraus geht hervor, daß die Thiolyse des Thionylchlorids unter den gegebenen Versuchsbedingungen bedeutend langsamer verläuft, als bei Sulfurylchlorid.

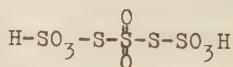
Auch die zur präparativen Darstellung von organischen Disulfanen häufig verwendete Umsetzung von Mercaptanen mit Sulfurylchlorid ^{1;89;90;97;98} nach



verläuft vermutlich über folgende Stufen:

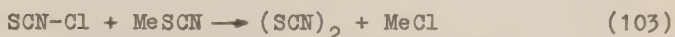
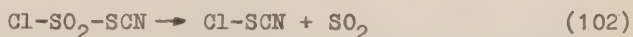
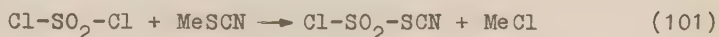


Ebenso erhielt TH.SAND ⁹⁹⁾ bei der Umsetzung von freier Thio-schwefelsäure mit Sulfurylchlorid im Verhältnis 2 : 1 bei tieferen Temperaturen nicht die gesuchte Verbindung

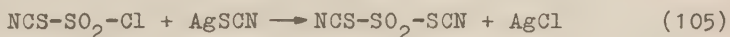


sondern nur deren Zerfallsprodukt: Tetrathionat.

Auch ist anzunehmen, daß bei den Versuchen zur Darstellung von Sulfurylrhodanid bei Raumtemperatur (vgl. S. 61), bei welchen in allen Fällen Dirhodan isoliert werden konnte, die Reaktionen etwa wie folgt verliefen:

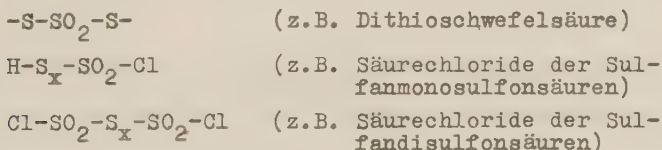


Bei tieferen Temperaturen dürfte aber dem nach (101) gebildeten Sulfurylchloridrhodanid analog dem Butylsulfansulfonsäurechlorid, aus den oben schon angedeuteten Gründen, eine gewisse Stabilität zukommen, sodaß eine Weiterreaktion mit überschüssigem Silberrhodanid gemäß



unter Bildung von Sulfurylrhodanid stattfinden kann.

Auf Grund dieser Überlegungen ist zu folgern, daß Verbindungen der Konfiguration

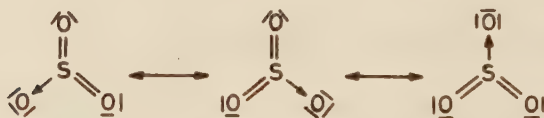


und auch die entsprechenden Verbindungen mit den in der Spannungsreihe" rechts vom Chlor stehenden Halogenen und Pseudohalogenen) sowie viele, ähnlich aufgebaute Verbindungen, unter Normalbedingungen nicht existent sein können. Tatsächlich sind Verbindungen, denen diese Konfiguration zugrunde liegt, bis jetzt noch nicht bekannt.

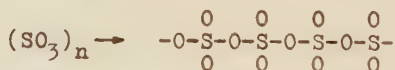
Abschließend sei in diesem Zusammenhang noch kurz darauf hingewiesen, daß außer den Halogenen und Pseudohalogenen auch noch andere elektronegative Elemente bzw. Molekülgruppen stabile "Sulfurylverbindungen" zu bilden vermögen, wie etwa der Stickstoff (Elektronegativität 3) im Sulfamid $\text{SO}_2(\text{NH}_2)_2$ oder die Hydroxylgruppe in der Schwefelsäure



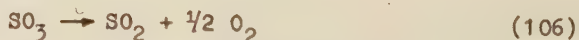
Dabei ist aber zu berücksichtigen, daß hydroxylgruppenhaltige "Sulfurylverbindungen" bei freiwilligem oder erzwungenem thermischen Zerfall wahrscheinlich generell über Schwefeltrioxyd zerfallen, da der Sauerstoff wegen seiner hohen Elektronegativität und seiner bivalenten Eigenschaften mit Schwefeldioxyd das sehr beständige Schwefeltrioxyd bilden kann, dessen Stabilität zudem noch durch Resonanz



wie auch durch Polymerisation gemäß

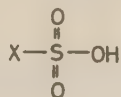


noch beträchtlich erhöht wird. Erst bei hohen Temperaturen tritt schließlich auch hier der Zerfall gemäß

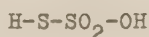


zu Schwefeldioxyd und Sauerstoff ein. Wegen dieser hohen Stabilität des Schwefeltrioxyds bedarf es, aus analogen Gründen

wie bei Schwefeldioxyd, stark elektronegativer Liganden, um "Sulfurylverbindungen" des Typs



bilden zu können. So vermag die Hydroxylgruppe, deren Elektronegativität sicher zwischen Fluor und Chlor liegt, die sehr stabile Schwefelsäure ("Sulfuryldihydroxyd") zu bilden, während die schwach elektronegative Sulfhydrylgruppe bei Raumtemperatur nicht mehr in der Lage ist, die analoge Verbindung: Thioschwefelsäure



zu stabilisieren, und aus oben angeführten Gründen, wie schon L. SCHMIDT¹⁰⁰⁾ zeigen konnte, zu Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd zerfällt. Daraus geht hervor, daß auch Verbindungen der Konfiguration:



und ähnlich aufgebaute Verbindungen unter Normalbedingungen im freiem Zustand nicht beständig sein können. Etwa analog verhalten sich auch die entsprechenden Halogen- und Pseudohalogenverbindungen. So bilden die stark elektronegativen Halogene: Fluor und Chlor die sehr stabilen Verbindungen



während die erstmals von G. TALSKY¹⁰¹⁾ beschriebene Bromsulfonsäure, wie auch die Rhodansulfonsäure nur noch bei tieferen

Temperaturen existent sind, und unter Normalbedingungen analog der freien Thioschwefelsäure zu HBr bzw. HSCN und SO_3 zerfallen. Alle Versuche zur Darstellung einer entsprechenden "Jodsulfonsäure" sind bis jetzt gescheitert. Auch ein Vergleich der beiden Ester



zeigt, wie stark die thermische Stabilität dieser Verbindungen von der Elektronegativität der Liganden abhängig ist.

Diese Betrachtungsweise gilt nur für die thermische Stabilität von freien, kovalent gebundenen Verbindungen. So ist wohl die freie Thioschwefelsäure unstabil, während sie sich aber in Form des in ihren Salzen vorliegenden Anions, wahrscheinlich unter Resonanz, zu stabilisieren vermag. Auch sind wäßrige Lösungen niedriger Konzentration von Polythionsäuren bekannt, in denen aber auch eine Resonanzstabilisierung der durch Dissoziation der Säuren gebildeten Anionen anzunehmen ist, entsprechend den relativ stabilen Salzen der Polythionsäuren.

Auszunehmen ist ferner die Kohlenstoff-Schwefelbindung, deren außerordentliche Stabilität nicht mit den entsprechenden Elektronegativitätswerten zu erklären ist und vermutlich in einem ganz anders gearteten Verbindungstyp zu suchen ist.

So erlaubt uns die Betrachtungsweise der hier angeführten Zusammenhänge eine Deutung aller in der vorliegenden Arbeit erzielten Versuchsergebnisse und darüber hinaus vieler Erscheinungen in der Chemie der Schwefelsauerstoffverbindungen.

C. Beschreibung der Versuche

I. Vorversuche

1. Einwirkung von SO_2Cl_2 auf H_2S bei Raumtemperatur in organischen Lösungsmitteln

Versuch 1

Zweck: Umsetzung von SO_2Cl_2 mit H_2S im Molverhältnis 1 : 1
in Benzol bei Raumtemperatur.

Durchführung:

a. In wasserfreies Benzol wurde bei Raumtemperatur trockener Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Zur Gehaltsbestimmung wurde jeweils 1 ml der Lösung in bicarbonatalkalische überschüssige n/10 KI_3 -Lösung eingetropft und nach kräftigem Umschwenken bei verschlossenem Gefäß und Ansäuern, mit n/10 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ zurücktitriert.

H_2S -Bestimmung: Verbr.n/10 KI_3 : 5,24 ml; das entspricht
0,262 mMol H_2S pro ml Lösung.

b. In 100 ml wasserfreiem Benzol wurden 2 ml frisch destilliertes SO_2Cl_2 gelöst. Zur Gehaltsbestimmung wurden 2 ml der Lösung zur Hydrolyse des SO_2Cl_2 mit überschüssiger wäßriger NaHCO_3 -Lösung versetzt und gerührt. Nach Abdampfen des Benzols auf dem Wasserbad wurde der Chloridgehalt der Lösung mit n/10 AgNO_3 ermittelt. 1 ml n/10 AgNO_3 entspricht 0,05 mMol SO_2Cl_2 .

Cl^- -Bestimmung: Verbr.n/10 AgNO_3 : 9,85 ml; das entspricht

$$\frac{9,85 \cdot 0,05}{2} = 0,246 \text{ mMol } \text{SO}_2\text{Cl}_2 \text{ pro ml Lösung.}$$

c. In einem Kölbchen wurden 20 ml der H_2S -Benzollösung (5,24 mMol H_2S) und 21,30 ml der SO_2Cl_2 -Lösung (5,24 mMol SO_2Cl_2) vereinigt und das Gefäß nach sofortigem Verschließen bei Raumtemperatur aufbewahrt. Nach ca. 20 Minuten trat

leichte Gelbfärbung und Trübung der Lösung ein, die sich im Verlaufe weiterer Stunden verstärkte. Nach 24 Stunden war an der Gefäßwand etwas fester Schwefel ausgeschieden. Beim Öffnen war Entweichen von HCl und auch SO_2 zu bemerken. Das Lösungsmittel wurde bei Raumtemperatur abgezogen und in einer Kühlfalle aufgefangen. Es konnten sowohl HCl wie auch SO_2 im Destillat nachgewiesen werden, während der Rückstand hauptsächlich aus Schwefel bestand, welcher teilweise plastisch und von schmieriger Konsistenz, mit einem leichten Geruch nach Chlorsulfanen behaftet war.

Ergebnis: Beim Umsatz von SO_2Cl_2 mit H_2S (Molverhältnis 1 : 1) in Benzol bei Raumtemperatur konnten qualitativ HCl , SO_2 und hauptsächlich elementarer Schwefel festgestellt werden.

Versuch 2

Zweck: Umsetzung von SO_2Cl_2 mit H_2S im Molverhältnis 1 : 2 in Benzol bei Raumtemperatur.

Durchführung: In einem Kölbchen wurden 20 ml der in Versuch 1 hergestellten H_2S -Benzollösung (5,24 mmol H_2S) und 10,65 ml der SO_2Cl_2 -Benzollösung (2,62 mmol SO_2Cl_2) vereinigt und das Gefäß nach sofortigem Verschließen bei Raumtemperatur aufbewahrt. Wie bei Versuch 1 war auch hier im Verlaufe der Reaktionszeit Gelbfärbung und Trübung der Lösung zu beobachten. Nach 24 Stunden konnte jedoch am Boden des Gefäßes ein Tropfen einer spezifisch schwereren Flüssigkeit beobachtet werden, die anscheinend in Benzol nicht löslich war. Der Tropfen, der mit Hilfe einer Kapillare aus der Lösung entfernt wurde, rauchte an der Luft stark und reagierte in wenigen Tropfen Wasser aufgenommen, stark salzsauer. Es handelt sich vermutlich um gering Mengen konzentrierter wässriger Salzsäure. Nach Abziehen des Lösungsmittels ließen sich im Destillat HCl , SO_2 und Spuren von H_2S nachweisen, während als Rückstand elementarer Schwefel verblieb.

Ergebnis: Beim Umsatz von SO_2Cl_2 mit H_2S (Molverhältnis 1 : 2) in Benzol bei Raumtemperatur konnten qualitativ HCl , SO_2 ,

geringe Mengen an wäßriger HCl und elementarer Schwefel als Reaktionsprodukte festgestellt werden.

Versuch 3

Zweck: Umsetzung von SO_2Cl_2 mit H_2S im Molverhältnis 2 : 1 in Benzol bei Raumtemperatur.

Durchführung: In einem Kölbchen wurden 10 ml der in Versuch 1 hergestellten H_2S -Benzollösung (2,62 mmol H_2S) und 21,3 ml der SO_2Cl_2 -Benzollösung (5,24 mmol SO_2Cl_2) vereinigt und das Gefäß nach sofortigem Verschließen bei Raumtemperatur aufbewahrt. Nach ungefähr einer Stunde trat Gelbfärbung und leichte Trübung der Lösung ein. Nach 24 Stunden Stehen wurde das Lösungsmittel abgezogen. Während im Destillat außer HCl und SO_2 auch noch unverbrauchtes SO_2Cl_2 nachgewiesen werden konnte, verblieb als Rückstand hauptsächlich Schwefel schmieriger Konsistenz mit leichtem Geruch nach Schwefelhalogenverbindungen.

Ergebnis: Beim Umsatz von SO_2Cl_2 mit H_2S (Molverhältnis 2 : 1) reagiert anscheinend nur ein Teil des eingesetzten SO_2Cl_2 unter Bildung von HCl, SO_2 , Schwefel und geringen Mengen anderer, nicht isolierbarer Schwefelverbindungen.

2. Einwirkung von SO_2Cl_2 auf flüssiges H_2S bei -78°C

Versuch 4

Zweck: Versuch einer Umsetzung von SO_2Cl_2 mit überschüssigem flüssigem Schwefelwasserstoff bei -78°C .

Durchführung: Auf ca. 1 ml SO_2Cl_2 wurden in einer sorgfältig getrockneten Kühlfalle ca. 7 ml H_2S bei -78°C aufkondensiert und das bei dieser Temperatur feste SO_2Cl_2 durch vorsichtiges Umschütteln in Lösung gebracht. Selbst nach 5 tägigen Stehen bei -78°C war weder Trübung, noch eine Färbung der Lösung zu beobachten. Nach Abziehen des Schwefelwasserstoffs im Vakuum bei -78°C konnte das SO_2Cl_2 unverändert wieder gewonnen werden.

Ergebnis: Reiner Schwefelwasserstoff und reines Sulfurylchlorid reagieren bei -78°C nicht oder nur äußerst langsam.

Versuch 5

Zweck: Versuch einer Umsetzung von SO_2Cl_2 bei -78°C mit überschüssigem Schwefelwasserstoff bei Zusatz von Äther.

Durchführung: Zu einer Lösung von SO_2Cl_2 in flüssigem H_2S wurden bei -78°C einige ml tiefgekühlter Äther zugesetzt. Die anfangs farblose Lösung begann sich alsbald gelb zu verfärben und unter laufend zunehmender Trübung flockte Schwefel aus. Nach Abziehen von H_2S und Äther im Vakuum verblieb ein schmieriger, heterogener gelber Rückstand, der vermutlich hauptsächlich aus elementarem Schwefel bestand.

Ergebnis: Bei Zusatz eines polaren Lösungsmittels (wie z.B. Äther) reagiert SO_2Cl_2 auch bei -78°C mit flüssigem H_2S .

3. Einwirkung von SO_2Cl_2 auf flüssiges H_2S bei Raumtemperatur

Versuch 6

Zweck: Umsetzung von SO_2Cl_2 mit flüssigem Schwefelwasserstoff im Druckrohr bei Raumtemperatur.

Durchführung: In ein sorgfältig getrocknetes Druckrohr wurde 1 ml SO_2Cl_2 gegeben und bei -78°C getrockneter Schwefelwasserstoff aufkondensiert. Durch vorsichtiges Umschütteln wurde das gefrorene SO_2Cl_2 in Lösung gebracht. Nach Zuschmelzen des Druckrohres wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt, wobei nach ungefähr 20 Minuten leichte Trübung einsetzte. Nach einer Stunde war der Rohrinhalt stark getrübt und gelb gefärbt. Nach mehreren Tagen Stehen bei Raumtemperatur konnten im Druckrohr deutlich 3 Schichten unterschieden werden, von denen die oberste flüssige Phase (H_2S) schwach gelblich gefärbt und die mittlere flüssige Phase farblos und klar war, während sich am Boden des Druckrohres eine viskose ölige dunkelgelbe

Substanz abgesetzt hatte, die anscheinend noch von festem Schwefel durchsetzt war.

Nach Abkühlen des Druckrohres auf -78°C und Öffnen wurde ganz langsam erwärmt und der entweichende Gasstrom durch wäßrige NaOH geleitet. An gasförmigen Produkten konnten dabei außer großen Mengen H_2S auch erhebliche Mengen an HCl festgestellt werden. Die bei Raumtemperatur zurückgebliebene farblose und klare Lösung konnte als wäßrige, stark konzentrierte Salzsäure identifiziert werden. Die unterste gelbe und viskose Schicht, die von festem Schwefel durchsetzt war, erstarrte langsam im Verlaufe von 3 Tagen unter weiterer Abspaltung von H_2S hauptsächlich zu elementarem Schwefel.

Ergebnis: Bei der Umsetzung von SO_2Cl_2 mit überschüssigem flüssigem Schwefelwasserstoff im Druckrohr bei Raumtemperatur konnten als Reaktionsprodukte HCl, H_2O und eine heterogene ölige und dunkelgelbe Substanz beobachtet werden, die mit festem Schwefel vermengt war.

II. Bestimmungsmethode für chemisch gebundenen Schwefel und seine Oxydationsstufe neben elementarem Schwefel durch Einwirkung von wasserfreiem Jodwasserstoff

1. Durchführung von Testversuchen

a. Umsetzung von SO_2Cl_2 mit Jodwasserstoff

Versuch 7

Zweck: Umsetzung von verschiedenen konzentrierten Lösungen von SO_2Cl_2 in Tetrachlorkohlenstoff mit gasförmigem Jodwasserstoff und quantitative Bestimmung der Reaktionsprodukte: H_2S und Jod.

Durchführung: Zur Herstellung einer definierten Lösung von SO_2Cl_2 in CCl_4 wurden ca. 350 mg frisch destilliertes und farbloses SO_2Cl_2 in 100 ml CCl_4 (p.a.) gelöst, welches zuvor

über P_4O_{10} getrocknet und destilliert wurde. Zur quantitativen Gehaltsbestimmung wurden jeweils 20 ml der Lösung zur Verseifung des SO_2Cl_2 in ca. 100 ml wäßriger $NaHCO_3$ -Lösung gegeben. Nach 15 minütigem intensiven Rühren wurde das CCl_4 auf dem Wasserbad entfernt und in der wäßrigen Phase Chlorid und Sulfat bestimmt.

Chloridbestimmung:

Das durch Verseifen von SO_2Cl_2 entstandene Chlorid wurde nach "MOHR" mit $n/10$ $AgNO_3$ bestimmt. 1 ml $n/10$ $AgNO_3$ entspricht 0,05 mMol SO_2Cl_2 . Für 20 ml der SO_2Cl_2 -Tetrachlorkohlenstofflösung wurden 10,44 ml $n/10$ $AgNO_3$ verbraucht, was 0,5220 mMol (70,45 mg) SO_2Cl_2 entspricht.

Sulfatbestimmung:

Die bicarbonatalkalische Lösung wurde nach Abdampfen des CCl_4 auf dem Wasserbad mit HCl angesäuert, wie üblich mit $BaCl_2$ versetzt und das Sulfat als $BaSO_4$ gravimetrisch bestimmt. 20 ml der SO_2Cl_2 -Tetrachlorkohlenstofflösung ergaben eine Auswaage von 121,7 mg $BaSO_4$; das entspricht 0,5213 mMol bzw. 70,36 mg SO_2Cl_2 .

Verhältnis S : Cl = 1 : 2,003.

a. 10 ml der SO_2Cl_2 -Lösung (0,2608 mMol SO_2Cl_2) wurden mit 25 ml CCl_4 verdünnt. Die Konzentration der Lösung betrug nun $4,67 \cdot 10^{-6}$ Mol SO_2Cl_2 pro g Lösungsmittel. Das zuvor durch Spülen mit Stickstoff von Luftsauerstoff befreite Reaktionsgefäß wurde mit der Öl-Pumpe evakuiert. Durch vorsichtiges Aufwärmen der mit HI gefüllten Vorratsfalle wurden ca. 2,5 g (20 mMol) Jodwasserstoff in das evakuierte Reaktionsgefäß eindestillieren lassen. Nun wurde die SO_2Cl_2 -Tetrachlorkohlenstofflösung mittels des seitlich auf den Reaktionskolben aufgesetzten Tropftrichters in den noch unter leichtem Unterdruck stehenden Reaktionsraum überführt, wobei sich die Lösung sofort von ausgeschiedenem Jod tief dunkel färbte. Nach Druckausgleich mit gereinigtem Stickstoff, wofür ca. 10 Minuten benötigt wurden

ist 2 Stunden lang ein Stickstoffstrom von 5 Liter N_2/h durch das Reaktionsgefäß geleitet worden, um die gasförmigen Reaktionsprodukte in die mit frisch gefälltem $Cd(OH)_2$ beschickten Gaswaschfallen zu überführen. Schon nach wenigen Minuten färbte sich der Inhalt der Gaswaschfallen von ausgeschiedenem CdS gelb.

Nach Beendigung des Durchleitens von Stickstoff wurde das CdS abfiltriert, gewaschen, im Überschuß mit $n/10$ KI_3 -Lösung versetzt und nach Ansäuern das überschüssige Jod mit $n/10$ Thiosulfat zurücktitriert. Das ausgeschiedene Jod wurde durch dreimaliges Ausschütteln der Tetrachlorkohlenstofflösung mit je 30 ml 20 proz. wäßriger KI -Lösung und anschließender Titration mit $n/10$ Thiosulfat bestimmt.

H_2S -Bestimmung: Verbr. $n/10$ KI_3 : 5,18 ml; das entspricht
0,259 mmol H_2S .

Jod-Bestimmung: Verbr. $n/10$ $Na_2S_2O_3$: 20,80 ml; das entspricht
1,040 mmol I_2 .

Verhältnis $H_2S : I_2 = 1 : 4,02$

H_2S bezogen auf Einwaage: 99,3 %

b. Eingesetzte Menge SO_2Cl_2 : 0,2608 mmol; Konzentration der Versuchslösung: $4,67 \cdot 10^{-6}$ mol pro g Lösungsmittel.

H_2S -Bestimmung: Verbr. $n/10$ KI_3 : 5,19 ml; das entspricht
0,2595 mmol H_2S .

Jod-Bestimmung: Verb. $n/10$ $Na_2S_2O_3$: 20,71 ml; das entspricht
1,035 mmol I_2 .

Verhältnis $H_2S : I_2 = 1 : 3,99$

H_2S bezogen auf Einwaage: 99,5 %

c. Eingesetzte Menge SO_2Cl_2 : 0,521 mmol; Konzentration der Versuchslösung: $9,34 \cdot 10^{-6}$ mol SO_2Cl_2 pro g Lösungsmittel.

H_2S -Bestimmung: Verbr. $n/10$ KI_3 : 10,36 ml; das entspricht
0,518 mmol H_2S .

Jod-Bestimmung: Verbr. $n/10$ $Na_2S_2O_3$: 41,49 ml; das entspricht
2,074 mmol I_2 .

Verhältnis $\text{H}_2\text{S} : \text{I}_2 = 1 : 4,005$

H_2S bezogen auf Einwaage: 99,4 %

d. Eingesetzte Menge SO_2Cl_2 : 0,052 mMol; Konzentration der Versuchslösung: $0,93 \cdot 10^{-6}$ Mol SO_2Cl_2 pro g Lösungsmittel.

H_2S -Bestimmung: Verbr.n/10 KI_3 : 0,96 ml; das entspricht 0,048 mMol H_2S .

Jod-Bestimmung: Verbr.n/10 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$: 4,27 ml; das entspricht 0,205 mMol I_2 .

Verhältnis $\text{H}_2\text{S} : \text{I}_2 = 1 : 4,27$

H_2S bezogen auf Einwaage: 92,3 %

Ergebnis: Lösungen von SO_2Cl_2 in CCl_4 mit einer Konzentration in der Größenordnung von $10 \cdot 10^{-6}$ Mol SO_2Cl_2 reagieren mit überschüssigem Jodwasserstoff quantitativ zu H_2S unter Ausscheidung stöchiometrisch äquivalenter Mengen Jod. Abweichungen von den theoretisch geforderten Werten treten erst dann auf, wenn die Einwaage bzw. die Konzentration an SO_2Cl_2 zu gering bemessen wird.

b. Umsetzung von S_2Cl_2 mit Jodwasserstoff

Versuch 8

Zweck: Umsetzung von S_2Cl_2 in Tetrachlorkohlenstoff mit gasförmigem HI und quantitative Bestimmung der Reaktionsprodukte H_2S und Jod.

Durchführung: Handelsübliches S_2Cl_2 wurde destilliert und 0,5 ml in 50 ml Tetrachlorkohlenstoff gelöst. Zur Gehaltsbestimmung der Lösung wurden nach Angaben von H.BÖHME und E.SCHEIDER¹⁰²⁾ 25 ml dest. Wasser + 1 g KI in einen Kolben gegeben und 3 ml der S_2Cl_2 - CCl_4 -Lösung rasch zulaufen lassen. Der Kolben wird sofort verschlossen und nach kräftigem Schütteln der Lösung wurde mit genau abgemessenen Mengen n/10 Thiosulfat bis zum Verschwinden des ausgeschiedenen Jods geschüttelt. Anschließend

wurde der Thiosulfatüberschuß mit $n/10$ KI_3 zurücktitriert.
1 ml $n/10$ Thiosulfat entspricht 0,05 mMol S_2Cl_2 ; 3 ml der
 S_2Cl_2 -Lösung verbrauchten 7,12 ml $n/10$ $Na_2S_2O_3$; das entspricht
0,356 mMol S_2Cl_2 .

- a. Eingesetzte Menge S_2Cl_2 : 0,356 mMol; Konzentration der
Versuchslösung: $6,37 \cdot 10^{-6}$ Mol S_2Cl_2 pro g Lösungsmittel.
 H_2S -Bestimmung: Verbr. $n/10$ KI_3 : 14,24 ml; das entspricht
0,712 mMol H_2S .
Jod-Bestimmung: Verbr. $n/10$ $Na_2S_2O_3$: 21,59 ml; das entspricht
1,079 mMol I_2 .
Verhältnis: $H_2S : I_2 = 1 : 1,516$
 H_2S bezogen auf Einwaage: 100,0 %

- b. Gleiche Bedingungen wie bei Versuch a.

H_2S -Bestimmung: Verbr. $n/10$ KI_3 : 14,21 ml; das entspricht
0,7105 mMol H_2S .
Jod-Bestimmung: Verbr. $n/10$ $Na_2S_2O_3$: 21,58 ml; das entspricht
1,079 mMol I_2 .
Verhältnis $H_2S : I_2 = 1 : 1,52$
 H_2S bezogen auf Einwaage: 99,8 %

Ergebnis: Bei der Umsetzung von 0,356 mMol S_2Cl_2 mit gasför-
migem HI wurden 0,712 mMol (0,7105 mMol) H_2S unter Ausschei-
dung von 1,079 mMol I_2 gebildet, was gut mit den theoretisch
geforderten Werten übereinstimmt.

c. Umsetzung von SO_2 mit Jodwasserstoff

Versuch 9

Zweck: Umsetzung von SO_2 , gelöst in Benzol bzw. Tetrachlor-
kohlenstoff mit gasförmigem Jodwasserstoff und quantitative
Bestimmung der Reaktionsprodukte H_2S und Jod.

Durchführung: Durch Einleiten von getrocknetem Schwefeldioxyd in wasserfreies Benzol bei Raumtemperatur unter Feuchtigkeitsausschluß wurde eine Lösung hergestellt, deren SO_2 -Gehalt jodometrisch ermittelt wurde. Für 10 ml der SO_2 -Benzollösung wurden 13,1 ml n/10 KI_3 verbraucht; das entspricht 0,655 mMol Schwefeldioxyd.

a. Eingesetzte Menge SO_2 : 0,655 mMol; Konzentration der Versuchslösung: $14,9 \cdot 10^{-6}$ Mol SO_2 pro g Lösungsmittel.

H_2S -Bestimmung: Verbr.n/10 KI_3 : 13,0 ml; das entspricht 0,650 mMol H_2S .

Jod-Bestimmung: Verbr.n/10 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$: 38,88 ml; das entspricht 1,944 mMol I_2 .

Verhältnis $\text{H}_2\text{S} : \text{I}_2 = 1 : 2,99$

H_2S bezogen auf Einwaage: 99,2 %

b. Eingesetzte Menge SO_2 : 0,494 mMol (gelöst in CCl_4); Konzentration der Versuchslösung: $8,85 \cdot 10^{-6}$ Mol SO_2 pro g Lösungsmittel.

H_2S -Bestimmung: Verbr.n/10 KI_3 : 9,28 ml; das entspricht 0,491 mMol H_2S .

Jod-Bestimmung: Verbr.n/10 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$: 29,70 ml; das entspricht 1,458 mMol I_2 .

Verhältnis $\text{H}_2\text{S} : \text{I}_2 = 1 : 3,02$

H_2S bezogen auf Einwaage: 99,4 %

Ergebnis: Bei der Umsetzung von 0,655 (0,494) mMol SO_2 mit gasförmigem HI wurden 0,650 (0,491) mMol H_2S und 1,944 (1,458) mMol I_2 gefunden, was gut mit den theoretisch geforderten Werten übereinstimmt.

d. Umsetzung von Sulfurylchlorid + elementarem Schwefel mit Jodwasserstoff

Versuch 10

Zweck: Untersuchung, ob gleichzeitig neben SO_2Cl_2 vorliegender, in Tetrachlorkohlenstoff gelöster elementarer Schwefel von Jodwasserstoff unter normalen Versuchsbedingungen angegriffen wird.

Durchführung: Zu einer Lösung von 0,236 mmol SO_2Cl_2 in 30 ml CCl_4 wurden 20 mg Schwefel (gelöst in 5 ml CCl_4) gegeben und mit überschüssigem Jodwasserstoff zur Reaktion gebracht.

H_2S -Bestimmung: Verbr.n/10 KI_3 : 7,30 ml; das entspricht 0,365 mmol H_2S . (H_2S berechnet, wenn nur das SO_2Cl_2 quantitativ mit HI reagiert: 0,236 mmol)

Jod-Bestimmung: Verbr.n/10 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$: 21,42 ml; das entspricht 1,071 mmol I_2 . (Jod berechnet, wenn nur das SO_2Cl_2 quantitativ mit HI reagiert: 0,944 mmol)

Verhältnis $\text{H}_2\text{S} : \text{I}_2 = 1 : 2,93$.

(Theoretisches Verhältnis, wenn nur SO_2Cl_2 mit HI quantitativ reagiert: $\text{H}_2\text{S} : \text{I}_2 = 1 : 4$)

Ergebnis: Bei Zusatz von elementarem Schwefel zu einer SO_2Cl_2 -Tetrachlorkohlenstofflösung wurde nach Umsetzung mit HI mehr H_2S bzw. Jod gefunden, als für SO_2Cl_2 alleine berechnet. Unter diesen Versuchsbedingungen wird also auch elementarer Schwefel von Jodwasserstoff unter teilweiser Reduktion zu H_2S und Jodausscheidung angegriffen.

2. Einwirkung von HI auf elementaren Schwefel

a. Veränderung der Reaktionszeit von HI mit elementarem Schwefel

Versuch 11

Zweck: Untersuchung der Einwirkung von gasförmigem Jodwasser-

stoff auf eine Lösung von elementarem Schwefel in CCl_4 unter Veränderung der Reaktionszeiten.

Durchführung: Eine Lösung von 80 mg Schwefel in 35 ml CCl_4 wurde in das mit HI gefüllte Reaktionsgefäß eingebracht. Die anfangs nahezu farblose Lösung verfärbte sich innerhalb der ersten Minuten leicht rosa von ausgeschiedenem Jod. Es konnte beobachtet werden, daß die Jodausscheidung im Verlaufe einer längeren Reaktionszeit nur relativ langsam zunahm.

a. Reaktionszeit: 3 Stunden; eingesetzte Menge Schwefel: 80,1 mg

H_2S -Bestimmung: Verbr.n/10 KI_3 : 4,45 ml; das entspricht 0,2225 mMol H_2S bzw. 7,13 mg Schwefel.

Jod-Bestimmung: Verbr.n/10 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$: 4,50 ml; das entspricht 0,225 mMol I_2 .

Verhältnis $\text{H}_2\text{S} : \text{I}_2 = 1 : 1,01$

Reduzierter Schwefel bezogen auf Einwaage: 8,9 %

b. Reaktionszeit: 7 Stunden; eingesetzte Menge Schwefel: 80,1 mg

H_2S -Bestimmung: Verbr.n/10 KI_3 : 8,80 ml; das entspricht 0,440 mMol H_2S bzw. 14,1 mg Schwefel.

Jod-Bestimmung: Verbr.n/10 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$: 11,60 ml; das entspricht 0,580 mMol I_2 .

Verhältnis $\text{H}_2\text{S} : \text{I}_2 = 1 : 1,32$

Reduzierter Schwefel bezogen auf Einwaage: 17,6 %

c. Reaktionszeit: 90 Stunden; eingesetzte Menge Schwefel: 80,1 mg

H_2S -Bestimmung: Verbr.n/10 KI_3 : 32,4 ml; das entspricht 1,620 mMol H_2S bzw. 51,9 mg Schwefel.

Jod-Bestimmung: Verbr.n/10 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$: 59,3 ml; das entspricht 2,965 mMol I_2 .

Verhältnis $\text{H}_2\text{S} : \text{I}_2 = 1 : 1,83$

Reduzierter Schwefel bezogen auf Einwaage: 64,9 %

Ergebnis: Im Gegensatz zu den zuvor untersuchten Schwefelverbindungen reagiert elementarer Schwefel unter den gegebenen

Versuchsbedingungen relativ langsam mit Jodwasserstoff. Immerhin wurden nach einer Reaktionszeit von 90 Stunden 64,9 % des eingesetzten Schwefels zu Schwefelwasserstoff reduziert.

b. Der Temperatureinfluß auf die Reaktion
zwischen HI und elementarem Schwefel

Versuch 12

Zweck: Untersuchung der Einwirkung von gasförmigem Jodwasserstoff auf Lösungen von elementarem Schwefel in CCl_4 bei verschiedenen Temperaturen.

Durchführung: Bei der Durchführung dieser Versuche wurde das Reaktionsgefäß während der Reaktionszeit und bis zur restlosen Entfernung des Jodwasserstoffs durch Stickstoff, durch entsprechend temperierte Bäder auf konstanter Temperatur gehalten.

- a. Temperatur: 0°C ; Reaktionszeit: 2 Stunden; eingesetzte Menge Schwefel: 30 mg.
 H_2S -Bestimmung: Verbr.n/10 KI_3 : ca. 0,05 ml.
Jod-Bestimmung: Verbr.n/10 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$: 0,20 ml.
- b. Temperatur: 10°C ; Reaktionszeit: 2 Stunden; eingesetzte Menge Schwefel: 30 mg.
 H_2S -Bestimmung: Verbr.n/10 KI_3 : ca. 0,05 ml.
Jod-Bestimmung: Verbr.n/10 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$: 0,25 ml.
- c. Temperatur: 25°C ; Reaktionszeit: 2 Stunden; eingesetzte Menge Schwefel 30 mg.
 H_2S -Bestimmung: Verbr.n/10 KI_3 : ca. 0,05 ml.
Jod-Bestimmung: Verbr.n/10 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$: 0,32 ml.
- d. Temperatur: 40°C ; Reaktionszeit: 2 Stunden; eingesetzte Menge Schwefel: 30 mg.
 H_2S -Bestimmung: Verbr.n/10 KI_3 : 0,4 ml; das entspricht 0,02 mMol H_2S bzw. 0,64 mg Schwefel.

Jod-Bestimmung: Verbr.n/10 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$: 1,10 ml; das entspricht 0,055 mMol I_2 .

Verhältnis $\text{H}_2\text{S} : \text{I}_2 = 1 : 2,7$

Reduzierter Schwefel bezogen auf Einwaage: 2,1 %

Ergebnis: Der Temperatureinfluß auf die Reaktion zwischen elementarem Schwefel, gelöst in Tetrachlorkohlenstoff, und gasförmigem Jodwasserstoff ist in dem untersuchten Bereich äußerst gering. Erst bei einer Temperatur von 40°C wurde der Schwefel in meßbaren Mengen angegriffen. Das Verhältnis $\text{H}_2\text{S} : \text{I}_2$ von 1 : 2,7 deutet darauf hin, daß bei dieser Temperatur der Jodwasserstoff anscheinend schon stärker zer-
setzt wird.

c. Der Lichteinfluß auf die Reaktion zwischen
HI und elementarem Schwefel

α. Einwirkung von HI auf elementaren gelösten Schwefel
unter Lichtausschluß

Versuch 13

Zweck: Untersuchung der Einwirkung von Jodwasserstoff auf in Tetrachlorkohlenstoff gelösten elementaren Schwefel unter Lichtausschluß bei verschieden langen Reaktionszeiten.

Durchführung: Bei den Versuchen a und b wurde die ganze Apparatur während der Reaktion vor einfallendem Tageslicht geschützt, während bei den Versuchen c - e nur ein aus Braunglas gefertigter Reaktionskolben verwendet wurde.

a. Eingesetzte Menge Schwefel: 30 mg; Reaktionszeit: 1 Stunde; Temperatur: 20°C .

H_2S -Bestimmung: Verbr.n/10 KI_3 : ca. 0,05 ml.

Jod-Bestimmung: Verbr.n/10 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$: 0,11 ml; das entspricht 1,4 mg Jod.

Eingesetzte Menge Schwefel: 27 mg; Reaktionszeit: 14 Tage;
Temperatur: 18° bis 22°C.

H₂S-Bestimmung: Verbr.n/10 KI₃: 0,94 ml; das entspricht
0,047 mMol H₂S bzw. 1,5 mg Schwefel.

Jod-Bestimmung: Verbr.n/10 Na₂S₂O₃: 15,51 ml; das entspricht
0,775 mMol I₂.

Verhältnis H₂S : I₂ = 1 : 16,5

Reduzierter Schwefel bezogen auf Einwaage: 5,6 %

Eingesetzte Menge Schwefel: 82,6 mg; Reaktionszeit: 1 Stunde;
Temperatur: 20°C.

H₂S-Bestimmung: Verbr.n/10 KI₃: ca. 0,05 ml.

Jod-Bestimmung: Verbr.n/10 Na₂S₂O₃: 0,20 ml.

Eingesetzte Menge Schwefel: 82,6 mg; Reaktionszeit: 17 Stunden;
Temperatur: 20°C.

H₂S-Bestimmung: Verbr.n/10 KI₃: 0,15 ml.

Jod-Bestimmung: Verbr.n/10 Na₂S₂O₃: 0,5 ml; das entspricht
0,025 mMol I₂ bzw. 6 mg Jod.

Eingesetzte Menge Schwefel: 82,6 mg; Reaktionszeit: 1 Stunde;
Temperatur: 40°C.

H₂S-Bestimmung: Verbr.n/10 KI₃: 0,1 ml.

Jod-Bestimmung: Verbr.n/10 Na₂S₂O₃: 0,4 ml.

Schwefel-Bestimmung:

Zur Bestimmung des in der Reaktionslösung zurückgebliebenen Schwefels wurde $\frac{1}{5}$ der Lösung dem Sulfitabbau unterworfen. Verbr.n/10 KI₃: 5,15 ml; das entspricht
 $5,15 \cdot 3,206 \cdot 5 = 82,55$ mg Schwefel.

Ergebnis: Unter Lichtausschluß verläuft die Reaktion zwischen Schwefelwasserstoff und in Tetrachlorkohlenstoff gelöstem elementarem Schwefel nur äußerst langsam und ist bei kurzen Reaktionszeiten kaum nachweisbar. Selbst bei einer Temperatur von 40°C konnten nur Spuren von H₂S festgestellt werden.

β. Einwirkung von HI auf elementaren Schwefel
unter Lichtausschluß bei Zusatz von SO_2Cl_2

Versuch 14

Zweck: Untersuchung, ob elementarer Schwefel von Jodwasserstoff bei Lichtausschluß angegriffen wird, wenn gleichzeitig in der Lösung leicht von Jodwasserstoff reduzierbares Sulfurylchlorid vorliegt.

Durchführung: Zu einer 0,234 mMol SO_2Cl_2 enthaltenden Tetrachlorkohlenstofflösung wurden 37,5 mg in Tetrachlorkohlenstoff gelöster Schwefel gegeben und die vereinigten Lösungen unter Lichtausschluß mit Jodwasserstoff zur Reaktion gebracht.

H_2S -Bestimmung: Verbr.n/10 KI_3 : 4,76 ml; das entspricht 0,238 mMol H_2S .

Jod-Bestimmung: Verbr.n/10 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$: 18,87 ml; das entspricht 0,943 mMol I_2 .

Verhältnis $\text{H}_2\text{S} : \text{I}_2 = 1 : 3,96$

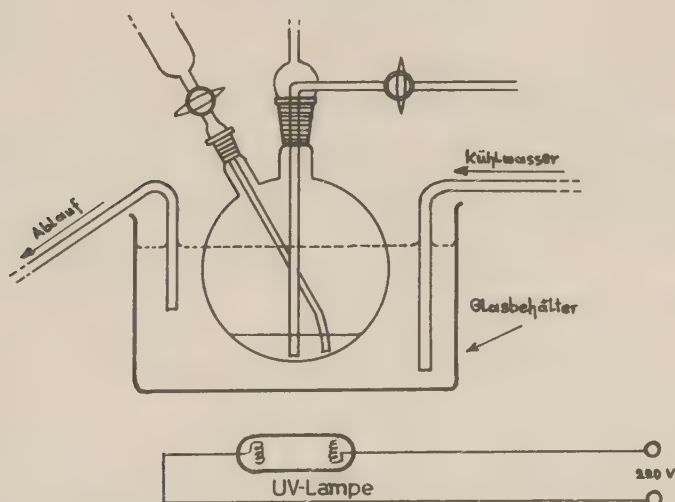
Ergebnis: Bei der Einwirkung von Jodwasserstoff auf eine Lösung von 0,234 mMol SO_2Cl_2 + 37,5 mg Schwefel in Tetrachlorkohlenstoff wurden 0,238 mMol H_2S und 0,943 mMol I_2 ausgeschieden. Bei der Annahme, daß das eingesetzte Sulfurylchlorid quantitativ mit Jodwasserstoff reagiert, ergibt sich, daß von den 37,5 mg Schwefel nur ca. 0,3 % von Jodwasserstoff zu Schwefelwasserstoff reduziert wurden.

γ. Einwirkung von HI auf elementaren gelösten Schwefel
bei Einstrahlung von UV-Licht

Versuch 15

Zweck: Durchführung von Reaktionen zwischen gasförmigem HI und elementarem, in CCl_4 gelöstem Schwefel bei direkter Einstrahlung von UV-Licht in das Reaktionsgefäß.

Durchführung: Bei Versuch a wurde die Reaktion bei direkter Bestrahlung des aus Normalglas gefertigten Reaktionskolbens mit einer UV-Quarzlampe (Fa."QUARZLAMPENGESellschaft HANAU") durchgeführt. Bei den Versuchen b und c wurde das Reaktionsgefäß während der Bestrahlung durch entsprechend temperierte Bäder (vgl.Abbild.5) gekühlt.



Abbild. 5

a. Eingesetzte Schwefelmenge: 20 mg; Bestrahlungsdauer und Reaktionszeit: 2 Stunden; Temperatur: ca. 35°C.

H₂S-Bestimmung: Verbr.n/10 KI₃: 5,98 ml; das entspricht 0,296 mmol H₂S bzw. 9,49 mg Schwefel.

Jod-Bestimmung: Verbr.n/10 Na₂S₂O₃: 6,92 ml; das entspricht 0,346 mmol I₂.

Verhältnis $\text{H}_2\text{S} : \text{I}_2 = 1 : 1,16$

Reduzierter Schwefel bezogen auf Einwaage: 47,45 %

- b. Eingesetzte Schwefelmenge: 27 mg; Bestrahlungsdauer und Reaktionszeit: 2 Stunden; Temperatur 15°C

H_2S -Bestimmung: Verbr.n/10 KI_3 : 13,14 ml; das entspricht 0,657 mMol H_2S bzw. 21,06 mg Schwefel.

Jod-Bestimmung: Verbr.n/10 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$: 14,95 ml; das entspricht 0,729 mMol I_2 .

Verhältnis $\text{H}_2\text{S} : \text{I}_2 = 1 : 1,14$

Reduzierter Schwefel bezogen auf Einwaage: 78,0 %

- c. Eingesetzte Schwefelmenge: 27 mg; Bestrahlungsdauer und Reaktionszeit: 2 Stunden; Temperatur: 0°C .

H_2S -Bestimmung: Verbr.n/10 KI_3 : 12,48 ml; das entspricht 0,624 mMol H_2S bzw. 20,0 mg Schwefel.

Jod-Bestimmung: Verbr.n/10 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$: 14,60 ml; das entspricht 0,730 mMol I_2 .

Verhältnis $\text{H}_2\text{S} : \text{I}_2 = 1 : 1,17$

Reduzierter Schwefel bezogen auf Einwaage: 74,07 %

Ergebnis: Bei Einwirkung von UV-Licht wird die Reaktion zwischen gasförmigem Jodwasserstoff und in Tetrachlorkohlenstoff gelöstem elementarem Schwefel außerordentlich beschleunigt.

Versuch 16

Zweck: Umsetzung einer vorher bestrahlten Schwefel-Tetrachlorkohlenstofflösung mit Jodwasserstoff unter Lichtausschluß.

Durchführung: 200 mg Schwefel, gelöst in 25 ml Tetrachlorkohlenstoff, wurden in einem Kolben aus Quarzglas 1 Stunde lang aus einer Entfernung von 20 cm mit einer Quecksilberlampe bestrahlt. Schon nach ca. 3 Minuten Bestrahlungsdauer trat leichte Trübung auf, die sich im Verlaufe von einer Stunde unter Gelbfärbung erheblich verstärkte, ohne daß es zur Abscheidung

größerer Mengen festen Schwefels kam. 20 ml dieser bestrahlten Lösung (mit einem Gehalt von ca. 160 mg Schwefel) wurden nun unter Lichtausschluß mit Jodwasserstoff zur Reaktion gebracht. Reaktionszeit: 1 Stunde.

H₂S-Bestimmung: Verbr.n/10 KI₃: 16,08 ml; das entspricht 0,804 mMol H₂S bzw. 25,77 mg Schwefel.

Jod-Bestimmung: Verbr.n/10 Na₂S₂O₃: 16,3 ml; das entspricht 0,815 mMol I₂.

Verhältnis H₂S : I₂ = 1 : 1,01

Reduzierter Schwefel bezogen auf Einwaage: ca. 16 %.

Ergebnis: Von einer mit UV-Lichtbestrahlung behandelten Schwefellösung in Tetrachlorkohlenstoff wurden durch Einwirkung von Jodwasserstoff bei Lichtausschluß ca. 16 % der eingesetzten Schwefelmenge zu H₂S reduziert, welches zum gleichzeitig ausgeschiedenem Jod im Verhältnis 1 : 1,01 steht.

d. Einwirkung von HI auf S₆-Schwefel in CCl₄

Versuch 17

Zweck: Umsetzung von in CCl₄ suspendiertem S₆-Schwefel mit gasförmigem Jodwasserstoff unter Lichtausschluß

Durchführung: 150 ml konzentrierte Salzsäure (D = 1,19) wurden auf 0°C gekühlt und mit 75 ml einer gesättigten wäßrigen Natriumthiosulfatlösung versetzt. Das ausgeschiedene Natriumchlorid wurde rasch auf einer Saugnutsche abfiltriert, wobei die das Filtrat aufnehmende Saugflasche auf 0°C gekühlt wurde. Das anfangs noch farblose Filtrat wurde in einem Scheidetrichter mit 60 ml Toluol vereinigt. Nach kurzer Zeit verfärbte sich die wäßrige Phase gelb und trübte sich zusehends durch ausfallenden Schwefel. Bei wiederholtem Durchschütteln ging die gelbe Farbe teilweise ins Toluol über. Die Trübe wäßrige Phase wurde abgelassen und das Toluol durch ein trockenes Filter filtriert. Durch Abkühlen der Lösung auf ca. 10°C

und Reiben mit einem Glasstab an der Gefäßwand begann bald die kristalline Ausscheidung von kräftig gelb gefärbtem Schwefel, der nach dem Abfiltrieren mit etwas Toluol gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde.

43,1 mg des so dargestellten S_6 -Schwefels (welcher nicht mehr von eventuell beigemengtem S_8 -Schwefel gereinigt wurde) wurden direkt in den Reaktionskolben eingewogen und nach Evakuieren des Gefäßes mit gasförmigem Jodwasserstoff und Tetrachlorkohlenstoff versetzt. Schon nach 1 Minute Reaktionszeit war eine kräftige Jodausscheidung zu beobachten. Die Suspension wurde 30 Minuten lang magnetisch gerührt. Nach Versuchsbeendigung lag noch teilweise ungelöster, kristalliner Schwefel in der Suspension vor.

H_2S -Bestimmung: Verbr.n/10 KI_3 : 14,82 ml; das entspricht 0,741 mMol H_2S bzw. 23,75 mg Schwefel.

Jod-Bestimmung: Verbr.n/10 $Na_2S_2O_3$: 14,92 ml; das entspricht 0,746 mMol I_2 .

Verhältnis $H_2S : I_2 = 1 : 1,006$

Reduzierter Schwefel bezogen auf Einwaage: 55,10 %

Ergebnis: Die Reaktion zwischen einer Suspension von ATEN'schem S_6 -Schwefel und gasförmigem Jodwasserstoff verläuft unter Lichtausschluß gegenüber S_8 -Schwefel relativ schnell. Bei 30 Minuten Reaktionszeit wurden 55,1 % der eingesetzten Schwefelmenge zu H_2S reduziert, welches sich zum ausgeschiedenen Jod wie 1 : 1,006 verhält.

III. Einwirkung von SO_2Cl_2 auf Schwefelwasserstoff

1. Einwirkung von SO_2Cl_2 auf H_2S bei Raumtemperatur in organischen Lösungsmitteln

Versuch 18

Zweck: Umsetzung von SO_2Cl_2 mit H_2S im Molverhältnis 1 : 2 in Benzol bei Raumtemperatur und Untersuchung der Reaktion mit der Jodwasserstoffmethode.

Durchführung:

a. Ansatz.

In Benzol (über Natrium getrocknet und destilliert) wurde bei Raumtemperatur unter Feuchtigkeitsausschluß trockener Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet und der Gehalt der Lösung an H_2S jodometrisch bestimmt. 1 ml der Lösung verbrauchten 4,26 ml n/10 KI_3 ; das entspricht 0,213 mMol H_2S pro ml Lösung!

Frisch destilliertes Sulfurylchlorid wurde in trockenem Benzol gelöst und der Gehalt der Lösung an SO_2Cl_2 durch Titration des bei der Verseifung mit wäßriger NaHCO_3 -Lösung entstandenen Chlorids mit n/10 AgNO_3 bestimmt. 1 ml der Lösung verbrauchte 5,62 ml n/10 AgNO_3 ; das entspricht 0,2810 mMol SO_2Cl_2 pro ml Lösung.

Zu 145 ml der H_2S -Benzollösung (30,88 mMol H_2S) wurden 55 ml der SO_2Cl_2 -Benzollösung (15,45 mMol SO_2Cl_2) zugesetzt, das Gefäß sofort gut verschlossen und unter Lichtausschluß 14 Tage bei Raumtemperatur aufbewahrt. Nach dieser Zeit war die Lösung kräftig gelb gefärbt und stark getrübt, während sich an der Gefäßwand teilweise fester Schwefel ausgeschieden hatte.

b. Qualitative Untersuchungen.

Wie schon bei den durchgeführten Vorversuchen (vgl. Vers.2), konnten auch hier HCl , SO_2 , Schwefel und sehr geringe Mengen wäßrig konzentrierter Salzsäure qualitativ festgestellt werden.

c. Quantitative Bestimmung des gesamten, chemisch gebundenen Schwefels in der Lösung und Bestimmung seiner mittleren Oxydationsstufe durch Einwirkung von überschüssigem HI .

10 ml der Reaktionslösung (mit einem ursprünglichen Gehalt von 1,544 mMol H_2S + 0,7725 mMol SO_2Cl_2 = 74,27 mg chemisch gebundener Schwefel) wurden dem Reaktionsgefäß entnommen und, wie weiter oben ausführlich beschrieben, mit trockenem

überschüssigem Jodwasserstoff zur Reaktion gebracht.

H₂S-Bestimmung: Verbr.n/10 KI₃: 30,70 ml; das entspricht 1,535 mMol H₂S bzw. 49,21 mg an chemisch gebundenem Schwefel.

Jod-Bestimmung: Verbr.n/10 Na₂S₂O₃: 46,8 ml; das entspricht 2,34 mMol Jod.

Verhältnis H₂S : I₂ = 1 : 1,52

Bestimmung des gelösten elementaren Schwefels durch Sulfittabbau: Verbr.n/10 KI₃: 5,40 ml; das entspricht 17,31 mg S

- d. Quantitative Bestimmung der gelösten gasförmigen Schwefelverbindungen und Bestimmung der Oxydationsstufe des Schwefel

10 ml der Lösung wurden in einer geschlossenen Ganzglasapparatur bei Raumtemperatur im Ölpumpenvakuum destilliert, und das Destillat in einer mit flüssiger Luft gekühlten Falle aufgefangen. Das farblose Destillat wurde anschließend quantitativ mit Jodwasserstoff zur Reaktion gebracht.

H₂S-Bestimmung: Verbr.n/10 KI₃: 7,35 ml; das entspricht 0,3675 mMol H₂S bzw. 11,78 mg an chemisch gebundenem Schwefel.

Jod-Bestimmung: Verbr.n/10 Na₂S₂O₃: 21,8 ml; das entspricht 1,090 mMol I₂.

Verhältnis H₂S : I₂ = 1 : 2,96

Der Destillationsrückstand, welcher aus festem Schwefel bestand, ging, mit 15 ml Benzol versetzt, nicht mehr restlos in Lösung. Auch trat mit überschüssigem Jodwasserstoff keine sichtliche Reaktion ein. Der Schwefel wurde nach Abziehen des Lösungsmittels direkt ausgewogen; es blieben 52 mg zurück.

Ferner wurde der insgesamt bei der Reaktion zwischen Sulfurylchlorid und Schwefelwasserstoff ausgefallene und am Reaktionsgefäß anhaftende Schwefel mit CS₂ in Lösung gebracht und nach Abziehen des Lösungsmittels ausgewogen. Gesamtmenge des ausgefallenen Schwefels ca. 145 mg.

Auswertung.

1. Der Anteil des chemisch gebundenen Schwefels (49,21 mg) in der Reaktionslösung am eingesetzten Gesamtschwefel (74,27 mg) beträgt 66,25 % (ca. 2/3 des Gesamtschwefels).

Das aus der Reaktion mit HI resultierende Verhältnis $\text{H}_2\text{S} : \text{I}_2 = 1 : 1,52$ ergibt für den chemisch gebundenen Schwefel eine mittlere Oxydationsstufe von +1,04.

Der in Lösung befindliche elementare Schwefel (11,31 mg) beträgt 23,3 % des Gesamtschwefels. Der insgesamt bei der Reaktion ausgefallene Schwefel betrug ca. 145 mg; das sind, bezogen auf 10 ml der Lösung, ca. 7 mg bzw. 9 %. So verteilt sich der Gesamtschwefel wie folgt:

chemisch gebundener Schwefel:	66,25 %
elementarer Schwefel in Lösung:	23,3 %
elementarer Schwefel ausgefallen:	<u>9,0 %</u>

Gesamtschwefel: 98,55 %

2. Nach der Destillation konnten nur noch 15,86 % (ca. 1/6) an chemisch gebundenem Schwefel (bezogen auf Gesamtschwefel) gefunden werden, welcher mit der Oxydationsstufe +4 (Verhältnis $\text{H}_2\text{S} : \text{I}_2 = 1 : 2,96$) dem schon qualitativ nachgewiesenen Schwefeldioxyd entsprach.

Im Destillationsrückstand befanden sich dagegen 72,7 % elementarer Schwefel. Der Gehalt an elementarem Schwefel hat also während der Destillation zugenommen. Der Gesamtschwefel verteilt sich nach der Destillation wie folgt:

chemisch gebundener Schwefel:	15,86 %
elementarer Schwefel in Lösung:	72,7 %
elementarer Schwefel ausgefallen:	<u>9,0 %</u>

Gesamtschwefel: 97,56 %

Ergebnis: Bei der Einwirkung von H_2S auf SO_2Cl_2 in benzolischer Lösung bilden sich HCl , SO_2 , H_2O und elementarer Schwefel als stabile Endprodukte. Als Zwischenstufe konnte eine

Verbindung nachgewiesen werden, in der dem Schwefel die Oxydationsstufe +1 zukommt und die leicht unter Disproportionierung in Schwefeldioxyd und Schwefel zerfällt.

2. Einwirkung von SO_2Cl_2 auf flüssiges H_2S bei Raumtemperatur

a. Umsetzung von SO_2Cl_2 mit H_2S im Überschuß

Versuch 19

Zweck: Umsetzung von SO_2Cl_2 mit flüssigem H_2S im Überschuß bei Raumtemperatur im Druckrohr.

Durchführung: In einem sorgfältig getrockneten Druckrohr wurden bei -78°C auf 2 ml (ca. 25 mMol) SO_2Cl_2 ca. 10 ml (ca. 300 mMol) trockener Schwefelwasserstoff aufkondensiert und nach Zuschmelzen des Rohres langsam unter stetigem Umschütteln (zur gleichmäßigen Lösung des gefrorenen SO_2Cl_2) auf Raumtemperatur erwärmt. Nach kurzer Zeit trübte sich die Lösung zusehends durch feinverteilt ausfallenden Schwefel. Nach 5 Tagen Aufbewahrung bei Raumtemperatur konnten im Rohr deutlich 3 Phasen beobachtet werden: flüssiger Schwefelwasserstoff, Wasser und eine gelbe ölige Schicht am Boden des Gefäßes (vgl. Versuch 6).

a. Untersuchung der gasförmigen Produkte.

Zunächst wurden die bei -78°C im Vakuum flüchtigen Produkte (H_2S und HCl) abgezogen und in einer mit flüssiger Luft gekühlten Falle ausgefroren. Zur Bestimmung des HCl wurde die Kühlfalle mit einer Vollhardvorlage verbunden und durch langsames Aufwärmen die gasförmigen Produkte durch NaOH geleitet. Nach Beseitigung des Sulfids durch Oxydation mit HNO_3 erfolgte die Chloridbestimmung mit $n/10 \text{ AgNO}_3$ in $1/20$ der Lösung.

Chlorid-Bestimmung: Verbr. $n/10 \text{ AgNO}_3$: 16,3 ml; das entspricht
 $1,63 \cdot 20 = 32,6 \text{ mMol HCl}$.

b. Untersuchung der wäßrigen Phase.

Mit Hilfe einer Kapillare wurde versucht, die stark salzsaure wäßrige Phase möglichst quantitativ aus dem Druckrohr zu entfernen. Es konnten auf diese Weise 1,2945 g der Lösung isoliert werden, deren Gehalt an HCl mit n/10 AgNO_3 nach Verdünnen mit H_2O in 1/10 der Lösung bestimmt wurde.

Chlorid-Bestimmung: Verbr.n/10 AgNO_3 : 13,90 ml; das entspricht $1,39 \cdot 10 = 13,9$ mMol bzw. 506,8 mg HCl.

Daraus ergibt sich, bezogen auf die Einwaage von 1,2945 g, daß die Konzentration der Salzsäure 39,15 % betrug.

Ferner berechnet sich die Menge H_2O nach Abzug des Chlorwasserstoffs von der Einwaage zu 787,7 mg, was 43,72 mMol Wasser entspricht. Bei der qualitativen Untersuchung der wäßrigen Phase konnten außer HCl nur noch geringe Mengen H_2S festgestellt werden, dagegen kein H_2SO_4 .

c. Untersuchung der gelben viskosen Phase.

Die spezifisch schwerste, gelbe und ölige Phase, die noch reichlich mit elementarem Schwefel durchsetzt war, entsprach ihrem Verhalten und Aussehen nach dem sogenannten "Rohöl", welches bei der Darstellung von Sulfanen durch Einbringen von Alkalipolysulfiden in gekühlte konzentrierte Salzsäure erhalten wird. So zersetzt es sich, wie schon bei Versuch 6 beobachtet, langsam unter steter H_2S -Abgabe zu elementarem, kristallinen Schwefel.

Zur Untersuchung des Produktes auf Sulfane wurde das "Rohöl" bei Raumtemperatur im Ölpumpenvakuum einer 1 stündigen Destillation unterworfen, wobei eine auf -78°C gekühlte Falle (I) und eine mit flüssiger Luft gekühlte Falle (II) zum Auffangen der bei Raumtemperatur flüchtigen Verbindungen vorgeschaltet wurde. Da Sulfane schon von geringen Mengen Alkali zersetzt werden, wurde die ganze Destillationsapparatur zuvor mit heißer HCl ausgedämpft.

Während in Falle II nur H_2S nachgewiesen werden konnte, wurden in Falle I geringe Mengen einer wasserklaren Flüssigkeit beobachtet, die zur quantitativen Untersuchung durch Aufkondensieren von 22 ml chlorwasserstoffhaltigem Äther in Lösung gebracht wurden. Die Bestimmung der mittleren Kettenlänge wurde nach dem Verfahren der jodometrischen Bestimmung von Sulfanen nach M. SCHMIDT u. G. TALSKY ¹⁰³⁾ durchgeführt. Danach erlauben das beim Sulfitabbau von Sulfanen entstehende Thiosulfat und das gleichzeitig entstehende H_2S die Berechnung der mittleren Kettenlänge x von Sulfanen nach der allgemeinen Formel:

$$x = 2 \frac{\text{ml } 0,1 \text{ n KI}_3 \text{ für } \text{S}_2\text{O}_3^{--}}{\text{ml } 0,1 \text{ n KI}_3 \text{ für } \text{H}_2\text{S}} + 1$$

So errechnet sich aus den für 3 ml der Sulfan-Ätherlösung erhaltenen Werte von 1,54 ml $\text{n}/10 \text{ KI}_3$ (für $\text{S}_2\text{O}_3^{--}$) und 2,50 ml $\text{n}/10 \text{ KI}_3$ (für H_2S) nach

$$x = 2 \frac{1,54}{2,50} + 1 = 2,23$$

eine mittlere Kettenlänge von 2,23, was für das Vorliegen von hauptsächlich Disulfan spricht.

Zur orientierenden Bestimmung der mittleren Kettenlänge des Rohöls nach der Destillation wurde der gesamte Rückstand mit chlorwasserstoffhaltigem Benzol versetzt, wobei ein großer Anteil in Lösung ging. Für 1 ml der Lösung wurden 10,65 ml $\text{n}/10 \text{ KI}_3$ (für $\text{S}_2\text{O}_3^{--}$) und 5,4 ml (für H_2S) verbraucht, was einer mittleren Kettenlänge des in Benzol löslichen Sulfangemisches von

$$x = 2 \frac{10,65}{5,4} + 1 = 4,94 \quad \text{entspricht.}$$

Der in Benzol nur noch sehr schwer lösliche Rest bestand wahrscheinlich aus noch höheren Sulfanen und zu größtem

Teil aus elementarem Schwefel.

Ergebnis: Bei der Umsetzung von SO_2Cl_2 mit überschüssigem flüssigem Schwefelwasserstoff bei Raumtemperatur im Druckrohr konnten pro Mol SO_2Cl_2 ca. 2 Mol H_2O und ca. 2 Mol HCl , elementarer Schwefel und ein Gemisch von Sulfanen mit der durchschnittlichen Kettenlänge 5 als Reaktionsprodukte ermittelt werden.

b. Umsetzung von H_2S mit SO_2Cl_2 im Überschuß

Versuch 20

Zweck: Umsetzung von H_2S mit SO_2Cl_2 im Überschuß bei Raumtemperatur im Druckrohr.

Durchführung: In einem sorgfältig getrockneten Druckrohr wurden bei -78°C auf 20 ml (ca. 247 mMol) Sulfurylchlorid ca. 30 mMol trockener Schwefelwasserstoff aufkondensiert und nach Zuschmelzen des Rohres, unter stetigem Umschütteln (zur Gleichmäßigen Lösung des gefrorenen SO_2Cl_2), auf Raumtemperatur erwärmt. Nach kurzer Zeit färbte sich die Lösung leicht gelb, während langsam sehr feinverteilter Schwefel ausfiel. Ohne daß es zu einer stärkeren Trübung kam, verfärbte sich die Lösung im Verlaufe weniger Tage intensiv orange-gelb.

a. Untersuchung der gasförmigen Produkte.

Das bei tiefer Temperatur geöffnete Druckrohr wurde mit einer Volhard-Vorlage verbunden, welche mit Natronlauge beschickt war. Beim Aufwärmen auf Raumtemperatur wurde der Weg zur Vorlage freigegeben und die gasförmig entweichenden Produkte durch die Natronlauge geleitet. Es konnten größere Mengen an HCl (ca. 70 mMol) und an SO_2 (ca. 12 mMol) nachgewiesen werden, jedoch kein Schwefelwasserstoff. Die auf diese Weise gefundenen Mengen an HCl bzw. SO_2 entsprechen nicht den tatsächlich bei der Reaktion entstandenen Mengen der beiden Verbindungen! Einerseits kann beim Entweichen von HCl bzw. SO_2 aus der Lösung SO_2Cl_2 im Gas-

strom mitgerissen werden, was einen zu hohen HCl-Wert in der Vorlage vortäuschen kann, andererseits stellte sich bei der Destillation der Reaktionslösung (vgl.b) heraus, daß noch erhebliche Mengen an SO_2 gelöst waren, die nicht ohne weiteres aus dem Sulfurylchlorid zu isolieren sind.

b. Untersuchung der flüssigen Produkte.

In der kräftig orangegelben Reaktionslösung konnte ca. 1 ml einer fast farblosen, mit der Hauptmenge der Lösung nicht mischbaren Flüssigkeit beobachtet werden, die mit Hilfe eines kleinen Scheidetrichters zum größten Teil aus der Reaktionslösung isoliert werden konnte und die anschließend auf Sulfat und Chlorid untersucht wurde. 1,072 g der Flüssigkeit wurden in einem Meßkolben mit H_2O verdünnt und in 1/2 der Lösung mit BaCl_2 Sulfat bestimmt, während in 1/4 der Lösung mit n/10 AgNO_3 Chlorid ermittelt wurde.

Sulfat-Bestimmung: Auswaage BaSO_4 : 860,4 mg; das entspricht
 $361,54 \cdot 2 = 723,08$ mg bzw. bezogen auf die Einwaage
67,45 % H_2SO_4 .

Chlorid-Bestimmung: Verbr.n/10 AgNO_3 : 0,25 ml; das entspricht $\frac{0,25 \cdot 4}{10} = 0,1$ mMol HCl.

Die Hauptmenge der hauptsächlich aus Sulfurylchlorid bestehenden Reaktionslösung wurde einer wiederholten fraktionierten Destillation unterworfen, wobei geringe Mengen einer bei ca. 57°C übergehenden dunkelorange Fraktion (I) und einer bei ca. $132 - 134^\circ\text{C}$ destillierenden orangefarbenen Fraktion (II) erhalten werden konnten.

In Fraktion (I) wurden nach Aufschluß mit Na_2O_2 in der Bombe Schwefel über BaSO_4 und Chlorid mit n/10 AgNO_3 bestimmt.

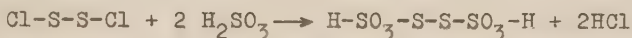
Sulfat-Bestimmung: Einwaage: 39,3 mg; Auswaage BaSO_4 : 88,5 mg
das entspricht, bezogen auf die Einwaage 30,9 % S.
(für SCl_2 berechnet: 31,13 % S)

Chlorid-Bestimmung: Einwaage: 19,6 mg; Verbr.n/10 AgNO_3 :
3,69 ml; das entspricht 13,08 mg bzw. 66,75 % Cl^- .

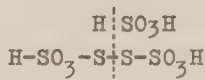
(für SCl_2 berechnet: 68,8 % Cl^-).

Fraktion II (89,7 mg) wurde in Benzol gelöst und 1/2 der Lösung dem Sulfitabbau unterworfen, während 1/4 der Lösung zur Bestimmung des Chlorids mit n/10 AgNO_3 zuvor mit NaOH verseift wurde.

Sulfitabbau: Dischwefeldichlorid reagiert beim Versetzen mit Sulfit gemäß



primär zu Tetrathionsäure, welche dann mit weiterem Sulfit nach



zu Thioschwefelsäure und Trithionsäure reagiert. Es ist somit pro Mol S_2Cl_2 mit der Bildung von 1 Mol Thiosulfat zu rechnen, welches jodometrisch bestimmt werden kann.

1 ml n/10 KI_3 0,1 mmol $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1 mmol S_2Cl_2

Verbr.n/10 KI_3 : 3,20 ml; das entspricht $3,2 \cdot 13,503 \cdot 2 = 86,41$ mg S_2Cl_2 .

Chlorid-Bestimmung: Verbr.n/10 AgNO_3 : 3,25 ml; das entspricht

$$\frac{0,325 \cdot 4 \cdot 13,503}{2} = 87,77 \text{ mg } \text{S}_2\text{Cl}_2$$

Als Destillationsrückstand verblieben geringe Mengen einer dunkelgelb gefärbten öligen Flüssigkeit, die vermutlich noch höhere Chlorsulfane enthielt.

Ergebnis: Bei der Umsetzung von H_2S mit überschüssigem SO_2Cl_2 konnten als Reaktionsprodukte HCl, SO_2 , elementarer Schwefel, Wasser (bzw. Schwefelsäure) und Schwefeldichlorid bzw. Dischwefeldichlorid nachgewiesen werden.

Versuch 21

Zweck: Umsetzung von H_2O mit Sulfurylchlorid im Überschuß.

Durchführung: 10 ml (ca. 123,5 mMol) frisch destilliertes SO_2Cl_2 wurden mit 1 ml (ca. 55,5 mMol) H_2O versetzt und in einem kleinen, verschlossenen Kölbchen unter wiederholtem Umschütteln 2 Tage bei Raumtemperatur aufbewahrt. Anschließend wurde mit Hilfe eines kleinen Scheidetrichters die mit dem überschüssigem SO_2Cl_2 nicht mischbare Schwefelsäure abgetrennt. Zur Bestimmung von H_2SO_4 und HCl wurden 630,8 mg der Flüssigkeit mit H_2O verdünnt und in 2/5 der Lösung mit BaCl_2 die Schwefelsäure, in 1/5 der Lösung mit n/10 AgNO_3 die Salzsäure ermittelt.

H_2SO_4 -Bestimmung: Auswaage: 389,8 mg BaSO_4 ; das entspricht

$$\frac{5 \cdot 389,8 \cdot 0,4202}{2} = 409,5 \text{ mg } \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ bzw.}$$

bezogen auf die Einwaage 64,91 %.

Chlorid-Bestimmung: Verbr. n/10 AgNO_3 : 0,4 ml; das entspricht

$$0,4 \cdot 5 \cdot 3,6465 = 7,29 \text{ mg bzw.}$$

bezogen auf die Einwaage 1,15 % HCl .

Ergebnis: Bei der Einwirkung von überschüssigem Sulfurylchlorid auf Wasser entsteht 64,91 proz. Schwefelsäure (was etwa dem Trihydrat der Schwefelsäure $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ entspricht), welche bei Raumtemperatur nicht mehr hydrolysierend auf SO_2Cl_2 einwirkt. Der Gehalt der Schwefelsäure an Chlorwasserstoff betrug nur 1,15 %.

IV. Einwirkung von SO_2Cl_2 auf Salze
der Rhodanwasserstoffsäure

1. Versuche zur Darstellung von $\text{SO}_2(\text{SCN})_2$
bei Raumtemperatur

a. Umsetzung von SO_2Cl_2 mit $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ in
Benzol und Tetrachlorkohlenstoff

Versuch 22

Zweck: Umsetzung von SO_2Cl_2 mit $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ in wasserfreiem Benzol bei Raumtemperatur.

Durchführung: 0,5 ml SO_2Cl_2 wurden in ca. 100 ml getrocknetem Benzol gelöst und nach Zugabe von ca. 3 g $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ unter Feuchtigkeitsausschluß bei Raumtemperatur kräftig gerührt.

Die anfangs farblose Lösung färbte sich im Verlaufe mehrerer Stunden leicht gelb. Nach 4 Stunden Rühren wurde nach Absitzen der festen Bestandteile eine Probe der Lösung entnommen und das Benzol bei 20°C mit der Wasserstrahlpumpe abgezogen.

Als Rückstand verblieb hauptsächlich eine gelbe, ölige Substanz, vermischt mit geringen Mengen fester Bestandteile.

Nach Zugabe von H_2O und Ansäuern mit HCl ergab Zusatz von FeCl_3 eine tiefrote Verfärbung.

Nach 2 tägigem Rühren wurde unter Feuchtigkeitsausschluß durch eine mit 2 NS-Schliffen versehene Fritte abfiltriert und die intensiv gelbe benzolische Lösung bei Raumtemperatur im Vakuum eingeengt. Es verblieb eine tief gelbe, ölige Substanz und geringe Mengen fester Bestandteile. Beim Versuch, die Substanz im Ölpumpenvakuum zu destillieren, trat plötzlich bei 45°C Badtemperatur Zersetzung ein, wobei sich dunkelrote und schwarze Zersetzungsprodukte bildeten.

Ergebnis: SO_2Cl_2 reagiert mit $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ in benzolischer Lösung bei Raumtemperatur hauptsächlich zu einer thermisch instabilen, gelben und öligen Substanz, welche bei Zusatz von FeCl_3 positive Rhodanidreaktion zeigt.

Versuch 23

Zweck: Umsetzung von SO_2Cl_2 mit $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ in wasserfreiem Tetrachlorkohlenstoff bei Raumtemperatur.

Durchführung: 3 g $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ wurden mit 0,5 ml SO_2Cl_2 in 100 ml getrocknetem Tetrachlorkohlenstoff bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich die Lösung gelb färbte. Nach Abfiltrieren vom Unlöslichen und Abziehen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur im Vakuum, verblieb eine orangegelbe, ölige Substanz und wenig Festsubstanz (eventuell Spuren von $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ bzw. HgCl_2). Nach ca. 30 Minuten Stehen bei Raumtemperatur trat plötzlich unter Entwicklung eines rötlichen Rauches Zersetzung ein zu einer pulvrigen, ziegelroten Substanz, welche weder in Benzol, noch in Tetrachlorkohlenstoff löslich war.

Die nicht ganz einheitliche, von schwarzen, pulvrigen Teilchen durchsetzte Verbindung sublimierte teilweise beim trockenen Erhitzen im Reagenzglas unter Ausbildung eines Quecksilberringes und eines Schwefelringes an der kalten Wandung. Die heterogenen Zersetzungsprodukte wurden nicht weiter untersucht.

Ergebnis: Bei der Umsetzung von SO_2Cl_2 mit $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ in CCl_4 entstand eine orangegelbe Verbindung, welche sich beim Stehen bei Raumtemperatur plötzlich zu nicht ganz einheitlichen, ziegelroten, teils schwarzen, pulvrigen Produkten zersetzte.

Versuch 24

Zweck: Es soll untersucht werden, ob das Reaktionsprodukt aus der Umsetzung von SO_2Cl_2 mit $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ auch in Lösung bei längerem Stehen zersetzt wird.

Durchführung: 3 g $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ wurden mit 1 ml SO_2Cl_2 in 100 ml getrocknetem CCl_4 24 Stunden gerührt und die gelbe, nach dem Abfiltrieren klare Lösung in einem verschlossenen Kolben bei Raumtemperatur aufbewahrt.

Während des ersten Tages trat leichte Trübung ein, die sich im Verlaufe weiterer 2 - 3 Tage zu einem orangeroten

Niederschlag verdichtete. Die orangerote Verbindung war nach Abfiltrieren und Trocknen von pulvriger Beschaffenheit und schien weitgehend homogen zu sein. Beim trockenen Erhitzen schied sich jedoch wieder Hg und elementarer Schwefel an der kühleren Gefäßwand ab.

Ergebnis: Wird das aus der Umsetzung von SO_2Cl_2 mit $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ resultierende Reaktionsprodukt nicht aus dem Lösungsmittel isoliert, so tritt im Verlaufe von 3 - 4 Tagen ein orangeroter Niederschlag auf, der nach Abfiltrieren und Trocknen von pulvriger Beschaffenheit ist und beim Erhitzen im trockenen Reagenzglas Quecksilber und elementaren Schwefel abscheidet.

b. Umsetzung von SO_2Cl_2 mit NH_4SCN und KSCN
in Benzol und Äther

Versuch 25

Zweck: Umsetzung von SO_2Cl_2 mit KSCN in benzolischer Lösung bei Raumtemperatur.

Durchführung: 0,5 ml SO_2Cl_2 wurden mit 2 g KSCN in getrocknetem Benzol 8 Stunden gerührt, wobei sich die Lösung gelb färbte. Nach Abfiltrieren vom Unlöslichen und Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum verblieb eine gelbe, ölige Substanz, welche alsbald unter Rotfärbung zu einer lackartigen Masse erstarrte.

Ergebnis: Bei der Umsetzung von SO_2Cl_2 mit KSCN in Benzol wurde primär eine gelbe, ölige, thermisch instabile Verbindung gebildet, die sich nach kurzer Zeit zu einer roten Festsubstanz zersetzte.

Versuch 26

Zweck: Umsetzung von SO_2Cl_2 mit NH_4SCN bzw. KSCN in wasserfreiem Äther bei Raumtemperatur.

Durchführung: 3 g NH_4SCN wurden mit 0,6 ml SO_2Cl_2 in 100 ml trockenem Äther 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtrieren und Abziehen des Lösungsmittels verblieb eine gelbe

ölige Verbindung, die bei Raumtemperatur einige Zeit ohne sichtliche Veränderung beständig war und folgende qualitative Reaktionen zeigte:

In wässriger Kalilauge löste sich die Verbindung zu einer klaren, gelben Lösung. Nach Ansäuern der Lösung mit Salzsäure ergab Zusatz von Eisen(III)-chlorid eine kräftige Rhodanidreaktion, während der Nachweis auf Sulfat mit BaCl_2 negativ verlief. Die Verbindung war frei von Chlorid, was nach Ausfällen des Rhodanids als Kupfer(I)-rhodanid im Filtrat durch Zusatz von Silbernitrat nachgewiesen werden konnte. Bei längerem Stehen oder nach leichtem Erwärmen trat Zersetzung zu tief gelbgefärbten Festprodukten ein.

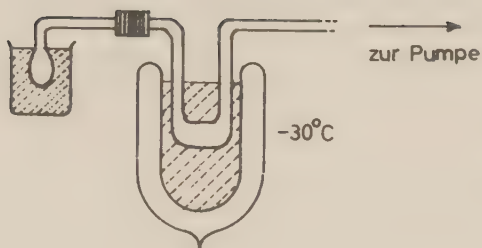
Auch die Umsetzung von KSCN mit Sulfurylchlorid in Äther ergab gelbe, ölige Produkte, deren chemisches Verhalten identisch war mit den aus Ammoniumrhodanid dargestellten Produkten.

Ergebnis: Sulfurylchlorid reagiert mit Ammoniumrhodanid bzw. Kaliumrhodanid zu gelben, öligen Produkten, die in wässriger Kalilauge löslich sind und mit Eisen(III)-chlorid starke Rhodanidreaktion zeigen. Die Reaktionsprodukte, die frei von Chlorid sind, ergeben bei der Hydrolyse kein Sulfat. Bei Raumtemperatur sind sie längere Zeit stabil und zersetzen sich nur langsam bei längerem Stehen bzw. etwas schneller beim Erwärmen auf über 40°C .

Versuch 27

Zweck: Versuch einer Destillation der in Versuch 26 dargestellten Reaktionsprodukte bei $30 - 40^\circ\text{C}$ im Ölpumpenvakuum.

Durchführung: Die bei der Umsetzung von Sulfurylchlorid mit Ammoniumrhodanid (Kaliumrhodanid) in Äther erhaltenen gelben, öligen Reaktionsprodukte wurden unmittelbar nach Abziehen des Äthers (im Wasserstrahlvakuum) in ein kleines Destillierkölbchen übergeführt, welches mit einer U-förmigen Vorlage verbunden war, die auf -30°C gekühlt wurde (vgl. Abbild. 6).



Abbild. 6

Bei einer Badtemperatur von ca. $30 - 35^{\circ}\text{C}$ ging der Hauptanteil der gelben, öligen Substanz als farbloses Destillat in die Vorlage über, während im Kölbchen eine hochviskose, gelbbraune Masse als Rückstand verblieb.

Das farblose Destillat war bei -30°C mehrere Tage unzerstört haltbar. Beim Aufwärmen auf Raumtemperatur verfärbte sich die Flüssigkeit nach ca. 10 - 15 Minuten gelb und im Verlaufe mehrerer Stunden trat langsame Zersetzung ein unter Ausscheidung gelber, heterogener Festsubstanzen.

Ergebnis: Bei der Umsetzung von SO_2Cl_2 mit $\text{NH}_4(\text{SCN})$ bzw. KSCN in Äther kann durch Abziehen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur im Wasserstrahlvakuum ein gelbes, öliges Reaktionsprodukt isoliert werden, welches bei vorsichtiger Destillation im Ölpumpenvakuum ein bei -30°C beständiges farbloses Destillat liefert. Beim Aufwärmen auf Raumtemperatur tritt Zersetzung unter Abscheidung gelber Festprodukte ein.

Versuch 28

Zweck: Qualitative und quantitative Untersuchung des in Versuch 27 erhaltenen Destillats.

Durchführung: Das in Versuch 27 erhaltene Destillat hatte einen stechenden Geruch, reagierte stark sauer und löste sich in überschüssiger NaOH ohne Farbveränderung. Während FeCl_3 -Zusatz eine tiefrote Verfärbung bewirkte, verlief der Nachweis von Chlorid (nach Entfernen des Rhodanids als CuSCN) und Sulfat negativ.

Die quantitative Bestimmung von Schwefel (Aufschluß mit Na_2O_2 in der Bombe und gravimetrische Bestimmung über BaSO_4), Stickstoff (nach KJELDAHL) und Rhodanwasserstoffsäure (mit $n/10 \text{ AgNO}_3$) ergab für mehrere Ansätze folgende Werte:

Schwefelbestimmung:

Einwaage:	Auswaage BaSO_4 :	Schwefel:
331,1 mg	591,3 mg	23,98 %
140,4 mg	232,3 mg	22,72 %
122,3 mg	216,7 mg	24,43 %

Durchschnitt: 23,71 %

Stickstoffbestimmung:

Einwaage:	Verbr.n/10 HCl:	Stickstoff:
66,9 mg	5,05 ml	10,60 %
155,9 mg	11,42 ml	10,28 %
204,6 mg	15,30 ml	10,40 %
353,0 mg	26,55 ml	10,50 %

Durchschnitt: 10,44 %

HSCN-Bestimmung:

Einwaage:	Verbr.n/10 AgNO_3 :	HSCN:
72,5 mg	5,42 ml	44,17 %
104,0 mg	7,64 ml	43,40 %
134,6 mg	10,02 ml	43,98 %

Durchschnitt: 43,85 %

Ergebnis: Die qualitative und quantitative Untersuchung des in Versuch 27 erhaltenen Destillats spricht für das Vorliegen des Monoätherats der Rhodanwasserstoffsäure. Die gefundenen Werte für Schwefel = 23,71 % (ber. 24,04 %), Stickstoff = 10,44 % (ber. 10,52 %) und HSCN = 43,85 % (ber. 44,35 %) stimmen in guter Annäherung mit den berechneten Werten überein.

Versuch 29

Zweck: Untersuchung der Einwirkung von SO_2Cl_2 auf Äther bei Raumtemperatur.

Durchführung: In 9,5 ml wasserfreiem Äther wurden 777,4 mg (5,76 mMol) frisch destilliertes SO_2Cl_2 gegeben und eine Stunde bei 20° verschlossen aufbewahrt. Anschließend wurde das Lösungsmittel abgezogen (bei Raumtemperatur im Ölpumpenvakuum) und quantitativ in einer mit flüssiger Luft gekühlten Falle aufgefangen. Als Destillationsrückstand verblieb eine schmierige, schwarzbraune Substanz, die nicht weiter untersucht wurde. Das Destillat wurde mit überschüssiger NaOH geschüttelt, der Äther auf dem Wasserbad abdestilliert und in 1/4 der Lösung Chlorid, und in 2/4 der Lösung Sulfat bestimmt.

Cloridbestimmung: Verbr.n/10 AgNO_3 : 26,7 ml; das entspricht $2,67 \cdot 4 = 10,68$ mMol HCl.

Sulfatbestimmung: Auswaage BaSO_4 : 109,5 mg; das entspricht

$$\frac{2 \cdot 109,5 \cdot 0,4115}{96,06} = 0,938 \text{ mMol } \text{SO}_4^{--}.$$

Auswertung:

Die gefundene Menge an Sulfat von 0,938 mMol entspricht der Menge an unverändert mit überdestilliertem SO_2Cl_2 , welches mit NaOH zu Na_2SO_4 und NaCl reagierte. Daraus berechnet sich die Menge des durch Hydrolyse von SO_2Cl_2 gebildeten Chlorids zu 1,87 mMol. Zieht man diese Menge von der gefundenen Gesamtchloridmenge ab, so erhält man die durch die Reaktion zwischen SO_2Cl_2 und Äther gebildete Menge an Chlorwasserstoff, welche demnach 8,81 mMol beträgt.

Ergebnis: Bei Raumtemperatur reagiert SO_2Cl_2 mit Diäthyläther unter gegebenen Versuchsbedingungen unter Bildung größerer Mengen Chlorwasserstoff.

Versuch 30

Zweck: Darstellung einer Lösung von HSCN in Äther durch Umsetzung von trockenem Chlorwasserstoff mit KSCN in Äther; Darstellung des Ätherats der Rhodanwasserstoffsäure durch Destillation der Lösung.

Durchführung: 20 ml einer ca. 2 proz. ätherischen HCl-Lösung wurden bei 0°C mit 5 g getrocknetem KSCN in einer verschlossenen Falle gerührt. Nach 24 Stunden wurde eine Probe entnommen, filtriert und mit FeCl_3 -Lösung versetzt, wobei nur eine leichte orangerote Färbung zu beobachten war. Nach Zugabe von 2 Tropfen Wasser wurde erneut gerührt und nach 20 Minuten eine weitere Probe entnommen. Zusatz von FeCl_3 ergab eine kräftige Rhodanidreaktion, während nach Entfernen des Rhodanids als Kupfer(I)-rhodanid⁻ mit AgNO_3 kein Chlorid mehr nachgewiesen werden konnte.

Nach Zusatz von P_4O_{10} und 1 Stunde Rühren wurde abfiltriert und der Äther bei 20°C im Wasserstrahlvakuum abgezogen. Gegen Ende der Destillation verblieb eine nur mehr langsam destillierende, rot gefärbte und ölige Flüssigkeit, die im Ölpumpenvakuum bei ca. $30 - 40^\circ\text{C}$ in einer auf -30°C gekühlten Vorlage (vgl. Versuch 27) ein farbloses Destillat lieferte, dessen Gehalt an HSCN durch Titration mit $n/10 \text{ AgNO}_3$ ermittelt wurde.

HSCN-Bestimmung: (aus 3 verschiedenen Ansätzen)

Einwaage:	Verbr. $n/10 \text{ AgNO}_3$:	HSCN:
142,4 mg	10,42 ml	43,76 %
95,2 mg	7,13 ml	44,78 %
157,3 mg	11,76 ml	44,71 %

Berechnet für $\text{HSCN} \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$: 44,35 %

Ergebnis: Die Umsetzung von ätherischer HCl mit KSCN zu Rhodanwasserstoffsäure wird durch Spuren von Wasser stark beschleunigt. Durch vorsichtige Destillation konnte aus der ätherischen HSCN-Lösung das Monoätherat der Rhodanwasserstoffsäure isoliert werden.

Versuch 31

Zweck: Umsetzung von ätherischer HCl mit AgSCN bei -50°C zur Darstellung trockener Lösungen von Rhodanwasserstoff in Äther.

Durchführung: Trockener Chlorwasserstoff wurde in wasserfreien Äther unter Feuchtigkeitsausschluß eingeleitet und der Gehalt der Lösung durch Ausschütteln mit wäßriger KOH und anschließender Titration des Chlorids mit $n/10 \text{ AgNO}_3$ bestimmt.

Verbr. $n/10 \text{ AgNO}_3$: (für 10 ml der ätherischen HCl-Lsg.) 23,0 ml;

50 ml dieser Lösung wurden mit feinpulverisiertem und trockenem Silberrhodanid versetzt und bei -50°C unter Feuchtigkeitsausschluß gerührt. Nach 90 Minuten wurde abfiltriert und qualitativ auf Chlorid und Rhodanid geprüft. Das Chlorid war quantitativ durch Rhodanid ausgetauscht worden.

Verbr. $n/10 \text{ AgNO}_3$: (für 10 ml der äther. HSCN-Lösung) 23,1 ml;

Ergebnis: Durch Umsetzen von ätherischer HCl mit AgSCN bei -50°C läßt sich bequem eine völlig farblose und trockene Lösung von Rhodanwasserstoffsäure in Äther darstellen.

2. Versuche zur Darstellung von $\text{SO}_2(\text{SCN})_2$ bei tieferen Temperaturen

a. Umsetzung von AgSCN mit SO_2Cl_2 in Äther bei -50°

Versuch 32

Zweck: Qualitative Untersuchung, ob Sulfurylchlorid in Äther bei -50°C mit Silberrhodanid reagiert.

Durchführung: Ca. 1 g AgSCN wurde in 80 ml Äther in einer auf

-50°C gekühlten, verschlossenen Falle mit KPG-Rührer 10 Minuten lang gerührt. Nach völligem Absitzen der Suspension ließen sich in der ätherischen Lösung mit Eisen(III)-Chlorid nur Spuren an Rhodanid nachweisen. (AgSCN in Äther aufgeschlämmt ergibt mit Eisen(III)-chlorid eine deutliche Rhodanidreaktion!). Nach Zusatz von 0,5 ml SO_2Cl_2 und weiteren 10 Minuten Rühren trat beim Versetzen der klaren Lösung eine tiefrote Färbung auf. Nach Aufwärmen der völlig farblosen Lösung auf Raumtemperatur trat Gelbfärbung ein und nach Abziehen des Lösungsmittels (und des nicht umgesetzten SO_2Cl_2) verblieben geringe Mengen einer gelben, schmierigen Substanz, die mit Eisen(III)-chlorid eine starke Rhodanidreaktion zeigte.

Ergebnis: Sulfurylchlorid reagiert mit in Äther suspendiertem Silberrhodanid bei -50°C zu einer in Äther löslichen, farblosen Verbindung, die sich beim Aufwärmen auf Raumtemperatur unter Gelbfärbung zersetzte.

Versuch 33

Zweck: Umsetzung von SO_2Cl_2 mit AgSCN in Äther bei -50°C unter Beobachtung des Reaktionsverlaufes durch jeweilige Bestimmung der Chlorid- und Rhodanidkonzentration in der Lösung durch potentiometrische Titration.

Durchführung:

a.) Potentiometrische Titration

Die Titrationsen wurden mit einem Präzisionspotentiometer (Fa. "METROHM"; Typ E 187) unter Verwendung einer Silberelektrode durchgeführt. Als Bezugslektrode diente eine Mercuro-sulfatelektrode, da bei Verwendung von Kalomelelektroden durch Diffusion leicht die Halogenionenkonzentration in der Meßlösung verändert werden kann. Um vergleichbare Titrationskurven zu erhalten, wurde jeweils ein annähernd gleiches Volumen an Meßlösung zur Titration eingesetzt, sowie gleiche Temperatur und etwa gleiche Zeitdauer beim Titrieren eingehalten. Als Meßlösung wurde n/10 AgNO_3 verwendet, welche mittels einer Mikro-Kolbenbürette genau dosiert werden konnte.

Da das bei der Fällung von Rhodanid neben Chlorid mit AgNO_3 zuerst ausfallende Silberrhodanid leicht Ag -Ionen adsorbiert und somit den Rhodanidwert etwas zu hoch erscheinen läßt, wurde nach E.MÜLLER ¹⁰⁴⁾ die zu titrierende Lösung mit ca. 500 mg Bariumnitrat versetzt, was den Adsorptionseffekt weitgehend verhindert.

b.) Reaktionsdurchführung

2 ml frisch destilliertes Sulfurylchlorid (ca. 3,33 g) wurden in 100 ml gekühltem Äther gelöst und die Lösung in einer mit KPG-Rührer versehenen Kühlfalle mit seitlichem Ansatz (zur Probeentnahme) unter Feuchtigkeitsausschluß auf einer Temperatur von -50°C gehalten. Zur Ermittlung der Chloridkonzentration wurden 2 ml der Lösung entnommen und unter kräftigem Umschwenken in ca. 50 ml 0,1 n Natronlauge eingetropft. Nach vollständiger Verseifung des SO_2Cl_2 wurde mit 2 n HNO_3 angesäuert und mit $n/10$ AgNO_3 potentiometrisch titriert (Probe 1).

Anschließend wurden 10 g frisch gefälltes, getrocknetes und feinpulverisiertes Silberrhodanid portionsweise der Sulfurylchlorid-Ätherlösung zugesetzt und die Suspension bei -50° kräftig gerührt. Nach 30 Minuten Rühren wurde nach vollständigem Absitzen der Suspension 2 ml der völlig farblosen und klaren Ätherlösung entnommen und, wie oben beschrieben, in $n/10$ Natronlauge eingetropft, mit 2 n HNO_3 angesäuert und vor der Titration mit ca. 500 mg BaNO_3 versetzt (Probe 2). In gleicher Weise wurden nach einer Versuchslaufzeit von 90 Minuten (Probe 3), 150 Minuten (Probe 4), 240 Minuten (Probe 5) und 300 Minuten (Probe 6) nach jeweils vollständigem Absitzen der Suspension Proben der Ätherlösung entnommen und quantitativ die Chlorid- und Rhodanidkonzentration bestimmt. Nach 5 Stunden Laufzeit war die Ätherlösung ganz schwach rosa gefärbt.

c.) Meßwerte

Die nach jeweiligem Zusatz von $n/10$ AgNO_3 abgelesenen Potentialwerte E sind in Millivolt angegeben. Ferner wurden

n/10 AgNO ₃ in ml	Probe 1		Probe 2 30 Min.		Probe 3 60 Min.		Probe 4 90 Min.		Probe 5 150 Min.		Probe 6 240 Min.	
	E in mV	$\frac{\Delta E}{\Delta V}$	E in mV	$\frac{\Delta E}{\Delta V}$	E in mV	$\frac{\Delta E}{\Delta V}$	E in mV	$\frac{\Delta E}{\Delta V}$	E in mV	$\frac{\Delta E}{\Delta V}$	E in mV	$\frac{\Delta E}{\Delta V}$
0	-322		-362		-400		-420		-440		-445	
0,5			338		396	8	417	6				2
1,0	319	3	329	48	392	8	414	6	438	2	443	
1,5			325	8	385	14	410	8				2
2,0	317	2	323	4	378	14	405	10	436	2	441	
2,5					360	36	399	12				3
3,0	315	2	320	3	334	52	392	14	430	6	438	
3,5					328	12	382	20				4
4,0	313	2	318	2	324	8	358	48	424	6	434	
4,5							338	40	420	8		6
5,0	310	3	314	4	319	5	327	22	415	10	428	
5,5							320	14	409	12		10
6,0	305	5	310	4	313	6	315	10	401	16	418	
6,5									386	30		11
7,0	298	7	303	7	305	8	307	8	370	32	407	
7,5									360	20		20
8,0	284	14	286	17	290	15	289	18	351	18	387	30
8,5	274	20	276	20	277	26	279	20	340	22	372	44
9,0	260	28	261	30	263	28	262	34	320	40	350	75
9,2	252	40	253	40	252	55	252	50	304	80	335	155
9,4	238	70	240	65	240	60	239	65	280	120	304	290
9,6	200	190	198	210	202	190	205	170	230	250	246	530
9,8	130	350	132	330	135	335	131	370	130	500	140	175
10,0	100	150	105	135	101	170	102	145	102	140		
10,2	88	60	90	75	92	45						
10,5	76	40	80	33	81	37						

die aus der Potentialänderung pro Volumen an zugesetzter Titrierlösung berechneten Differenzenquotienten $\frac{\Delta E}{\Delta V}$ zur besseren Übersicht des Titrationsverlaufes mit angegeben und die jeweiligen Maximas umrandet. Die Meßwerte sind auf Seite 139 zusammengestellt.

d.) Auswertung

Da bei der Titration von Rhodanid neben Chlorid mit AgNO_3 zuerst das schwererlösliche Silberrhodanid ausgefällt wird, entspricht das erste in der Reihe der Differenzenquotienten $\frac{\Delta E}{\Delta V}$ auftretende Maximum dem Rhodanidgehalt der Meßlösung, das zweite Maximum der Summe aus Rhodanid + Chlorid.

So zeigen die Meßwerte der nach 30 Minuten Reaktionszeit entnommenen Probe, daß bereits ein geringer Anteil des Chlorids durch Rhodanid ersetzt wurde. Nach 150 Minuten Reaktionszeit sind etwa 40 % des Chlorids durch Rhodanid ersetzt, während nach 5 Stunden Reaktionszeit das gesamte Chlorid quantitativ durch Rhodanid ausgetauscht worden ist. Die Meßwerte sind im Diagramm S.69 graphisch dargestellt.

Ergebnis: Bei der Umsetzung von SO_2Cl_2 mit einer Suspension von Silberrhodanid in Äther bei -50°C wurde im Verlaufe einer 5 stündigen Reaktionszeit der Gehalt an Chlorid der Ätherlösung quantitativ durch Rhodanid ausgetauscht. Die anfangs farblose Ätherlösung war gegen Ende der Reaktion ganz leicht rosa gefärbt.

b. Umsetzung von SO_2Cl_2 mit AgSCN in Frigen, n-Butylchlorid und Methylchlorid

Versuch 34

Zweck: Umsetzung von SO_2Cl_2 mit AgSCN in Frigen bei -50°C .

Durchführung: In ca. 100 ml "Frigen 12" (Sdp. ca. -20°C) wurden 5 g AgSCN und 2 ml SO_2Cl_2 bei -50°C gerührt. Nach 3 Stunden wurde mit einer vorgekühlten Pipette eine Probe entnommen

und in wäßrige NaHCO_3 -Lösung eingetropft. Der Nachweis von Rhodanid mit FeCl_3 verlief negativ. Selbst nach 2 tägigen Rühren konnte in der Lösung kein Rhodanid nachgewiesen werden.

Ergebnis: SO_2Cl_2 reagiert mit AgSCN in "Frigen 12" bei -50°C selbst nach einer Reaktionszeit von 2 Tagen nicht unter Austausch des Chlors gegen Rhodanid.

Versuch 35

Zweck: Umsetzung von SO_2Cl_2 mit AgSCN in n-Butylchlorid bei -50°C .

Durchführung: In 50 ml n-Butylchlorid wurde 1 ml SO_2Cl_2 gelöst und nach Zusatz von AgSCN bei -50°C gerührt. Zur Bestimmung der jeweiligen Chlorid- bzw. Rhodanidkonzentration wurden die der Reaktionslösung entnommenen Proben einige Zeit in wässriger NaHCO_3 -Lösung gerührt, da Verwendung von stärker alkalischen Lösungen auch n-Butylchlorid unter Chloridabspaltung angreifen können. Die potentiometrische Bestimmung des Reaktionsverlaufes ergab folgende Werte:

n/10 AgNO_3 in ml	Probe 1		Probe 2 90 Min.		Probe 3 270 Min.	
	E in mV	$\frac{\Delta E}{\Delta V}$	E in mV	$\frac{\Delta E}{\Delta V}$	E in mV	$\frac{\Delta E}{\Delta V}$
0	-311		-412		-438	
1,0	307	4	402	6	431	7
2,0	298	9	370	32	422	9
2,5	292	12	307	128	413	18
3,0	284	16	297	20	403	20
3,5	273	22	283	28	384	38
4,0	253	40	267	32	322	132
4,5	210	86	210	114	230	184
5,0	116	188	110	200	110	240
6,0	90	26	86	24	80	30

Ergebnis: SO_2Cl_2 reagiert mit AgSCN in n-Butylchlorid bei -50°C quantitativ unter Austausch des Chlorids gegen Rhodanid.

Versuch 36

Zweck: Umsetzung von SO_2Cl_2 mit AgSCN in Methylchlorid bei -50°C .

Durchführung: In ca. 50 ml Methylchlorid, welches durch Umsetzen von NaCl mit Dimethylsulfat dargestellt wurde, wurde 1 ml SO_2Cl_2 mit AgSCN bei -50°C gerührt. Nach ca. 6 Stunden Reaktionszeit war das ganze Chlorid quantitativ gegen Rhodanid ausgetauscht, was durch potentiometrische Titration (vgl. Versuch 33 u. 35) festgestellt werden konnte.

Ergebnis: SO_2Cl_2 reagiert mit AgSCN in Methylchlorid bei -50°C quantitativ unter Austausch des Chlorids gegen Rhodanid.

c. Umsetzung von SO_2Cl_2 mit KSCN , $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ und $\text{Hg}(\text{SCN})_2$

Versuch 37

Zweck: Umsetzung von SO_2Cl_2 mit KSCN in Diäthyläther bei -50°C .

Durchführung: Ca. 10 - 12 g getrocknetes und pulverisiertes KSCN wurden in 120 ml Diäthyläther mit 2 ml SO_2Cl_2 versetzt und bei -50°C gerührt. Nach $2\frac{1}{2}$ Stunden Rühren wurde eine Probe der Reaktionslösung entnommen und potentiometrisch, wie auch durch Zusatz von Eisen(III)-chlorid untersucht. Die Werte der Titration, wie auch die negative Reaktion auf Rhodanid mit Eisen(III)-chlorid zeigten, daß kein Umsatz stattgefunden hat.

Ergebnis: SO_2Cl_2 reagiert mit KSCN in Äther bei -50°C nicht unter Austausch des Chlors gegen Rhodanid.

Versuch 38

Zweck: Umsetzung von SO_2Cl_2 mit $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ in Äther bei -50°C

Durchführung: Versuchsanordnung wie bei Versuch 33. Es konnte innerhalb $2\frac{1}{2}$ Stunden Versuchsdauer weder qualitativ noch quantitativ eine nennenswerte Reaktion festgestellt werden.

Ergebnis: SO_2Cl_2 reagiert unter den gegebenen Versuchsbedingungen nicht mit $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ unter Austausch des Chlors gegen Rhodanid.

Versuch 39

Zweck: Umsetzung von SO_2Cl_2 mit $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ in Äther bei -50°C

Durchführung: Versuchsanordnung wie bei Versuch 33. Es konnte innerhalb $4\frac{1}{2}$ Stunden Reaktionszeit weder qualitativ noch quantitativ eine nennenswerte Reaktion festgestellt werden.

Ergebnis: SO_2Cl_2 reagiert unter den gegebenen Versuchsbedingungen nicht mit $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ unter Austausch von Chlor gegen Rhodanid.

3. Verseifung von $\text{SO}_2(\text{SCN})_2$ mit wäßriger NH_4OH -Lösung.

Versuch 40

Zweck: Umsetzung von Sulfurylrhodanid mit wäßriger Ammoniaklösung und qualitative und quantitative Untersuchung der Reaktionsprodukte.

Durchführung: Durch Umsetzen von SO_2Cl_2 mit AgSCN in Äther bei -50°C wurde (wie in Versuch 33 beschrieben) eine ätherische Sulfurylrhodanidlösung dargestellt. Nach Absitzen der Silbersalze wurde die klare überstehende ätherische Lösung rasch in eine eisgekühlte, sehr verdünnte Ammoniaklösung eingebracht und kräftig umgeschwenkt. Die klare Lösung wurde nun auf dem Wasserbad eingedampft und das leicht gelbstichige Kristalgemisch 24 Stunden im Vakuumexsiccator über P_4O_{10} getrocknet.

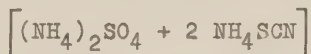
a.) Qualitative Reaktionen.

Ein Teil des Salzgemisches wurde in Wasser gelöst und mit der Lösung folgende Reaktionen durchgeführt:

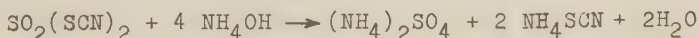
1. Zusatz von Eisen(III)-chlorid bewirkte tiefrote Färbung.
2. Zusatz von BaCl_2 zur salzsauren Lösung ergab Niederschlag von Bariumsulfat.
3. Zusatz von konzentrierter Natronlauge bewirkte Entwicklung von NH_3 .
4. Ein Teil des Salzgemisches wurde in der Bombe mit Na_2O_2 aufgeschlossen, die Schmelze in Wasser gelöst und nach Ansäuern mit HNO_3 mit AgNO_3 -Lösung auf Chlorid geprüft; es war nur eine schwache Opaleszenz zu beobachten.

b.) Quantitative Bestimmung von Sulfatschwefel, Gesamtschwefel, Ammoniumstickstoff, Gesamtstickstoff und Rhodanid.

Die im Folgenden angegebenen Werte beziehen sich auf die Reaktionsprodukte aus 3 durchgeführten Parallelversuchen unter den oben beschriebenen Versuchsbedingungen. Die Vergleichswerte wurden für ein Salzgemisch der Zusammensetzung:



berechnet, welches bei quantitativer Umsetzung von Sulfurylrhodanid mit Ammoniak gemäß



entstehen muß.

1. Zur Bestimmung des Sulfatgehaltes wurde eine eingewogene Menge des Salzes in Wasser gelöst und nach Filtrieren und Ansäuern der Lösung wie üblich mit BaCl_2 -Lösung versetzt und das Sulfat gravimetrisch über Bariumsulfat bestimmt.

Einwaage: Auswaage BaSO_4 : Sulfatschwefel:

70,1 mg	53,6 mg	10,20 %
62,6 mg	46,6 mg	10,50 %
82,2 mg	75,4 mg	12,02 %

ber.: 11,27 %

2. Die Bestimmung des Gesamtschwefels (Sulfatschwefel + Rhodanidschwefel) erfolgte, nach Aufschluß einer eingewogenen Menge des Salzes mit Na_2O_2 in der Bombe, gravimetrisch über Bariumsulfat.

Einwaage: Auswaage BaSO_4 : Gesamtschwefel:

48,9 mg	114,3 mg	32,1 %
40,4 mg	95,7 mg	32,6 %
52,4 mg	125,2 mg	32,8 %

ber.: 33,8 %

3. Der Ammoniumstickstoff wurde wie üblich durch Wasserdampfdestillation in der Apparatur nach J.K.PRANAS bestimmt.

Einwaage: Verbr.n/10 HCl: Ammoniumstickstoff:

102,9 mg	14,25 ml	19,30 %
94,7 mg	12,75 ml	18,86 %
91,2 mg	12,40 ml	19,05 %

ber.: 19,68 %

4. Der Gesamtstickstoff wurde durch Aufschluß einer eingewogenen Menge des Salzgemisches nach KJELDAHL und anschließender Wasserdampfdestillation bestimmt.

Einwaage: Verbr.n/10 HCl: Gesamtstickstoff:

105,2 mg	22,05 ml	29,36 %
42,2 mg	8,80 ml	29,20 %
37,4 mg	7,70 ml	29,00 %

ber.: 29,55 %

5. Der Gehalt an Rhodanid wurde durch kolorimetrische Titration, unter Verwendung einer $n/10$ NH_4SCN -Lösung als Maßlösung, bestimmt.

Einwaage: Verbr. $n/10$ NH_4SCN : Rhodanidgehalt:

35,4 mg	2,39 ml	39,8 %
55,8 mg	3,80 ml	40,0 %
35,9 mg	2,40 ml	38,8 %

ber.: 40,9 %

Ergebnis: Die Umsetzung einer ätherischen Sulfurylrhodanidlösung mit wäßrigem Ammoniak verläuft unter Bildung von Ammoniumsulfat und Ammoniumrhodanid in Molverhältnis 1 : 2, was bei der analytischen Untersuchung des aus der Reaktion resultierenden Salzgemisches mit guter Annäherung gefunden werden konnte.

4. Zerfall von Sulfurylrhodanid

Versuch 41

Zweck: Untersuchung der thermischen Stabilität einer Sulfurylrhodanid-Ätherlösung.

Durchführung: Durch Umsetzen von SO_2Cl_2 mit AgSCN in Äther bei -50°C wurde, wie in Versuch 33 beschrieben, eine ätherische Sulfurylrhodanidlösung bereitet. Nach Abdekantieren der klaren Ätherlösung von den Silbersalzen wurde die Lösung langsam auf Raumtemperatur gebracht, wobei sie sich nach wenigen Minuten gelb verfärbte.

Die aufgewärmte Lösung roch schwach nach Schwefeldioxyd und zeigte im Gegensatz zu einer kalten, frisch zubereiteten Lösung, Jodverbrauch! Nach einer Stunde stehen bei Raumtemperatur wurde der Äther im Wasserstrahlvakuum abgezogen und in einer Kühlfalle aufgefangen. Nach Zusatz einiger ml wäßriger Jodlösung, welche beim Umschütteln rasch entfärbt wurde, konnte in der wäßrigen Phase mit BaCl_2 ein Niederschlag

von Bariumsulfat erhalten werden.

Nach Abziehen des Äthers verblieb eine gelborange, viskose Verbindung, die mit Eisen(III)-chlorid eine tiefrote Färbung ergab, und bei leichtem Erwärmen unter Fulmination zu roten Festprodukten polymerisierte.

Ergebnis: Beim Aufwärmen einer ätherischen Lösung von Sulfurylrhodanid auf Raumtemperatur lassen sich qualitativ die Zerfallsprodukte SO_2 und Dirhodan nachweisen.

Versuch 42

Zweck: Zersetzung einer ätherischen $\text{SO}_2(\text{SCN})_2$ -Lösung in kochendem Benzol und Untersuchung der Zerfallsprodukte.

Durchführung: Kalte, ätherische Sulfurylrhodanidlösung wurde in wasserfreiem Benzol gelöst, wobei sich die Lösung nach wenigen Minuten kräftig gelb färbte. Die Lösung wurde anschließend unter Rückfluß gekocht, wobei nach anfänglicher Trübung unter Zunahme der Farbtintensität nach 2 Stunden ein orangeroter Niederschlag auszuflocken begann, der sich im Verlaufe weiterer 4 Stunden Rückflußkochens nach rot verfärbte. Es war zu Beginn der Reaktion ein deutlicher Geruch nach SO_2 wahrzunehmen. Der Niederschlag wurde abfiltriert und bei $40-50^\circ\text{C}$ im Ölpumpenvakuum von anhaftendem Lösungsmittel befreit.

Quantitative Bestimmung des Schwefel-, Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffgehaltes des Reaktionsproduktes:

1. Der Schwefelgehalt wurde durch Aufschluß mit Na_2O_2 in der Bombe gravimetrisch über Bariumsulfat ermittelt.

Substanzeinwaage: 68,0 mg; Auswaage BaSO_4 : 248,2 mg;
Schwefelgehalt: 50,13 %.

2. Der Stickstoffgehalt wurde durch Aufschluß nach KJELDAHL und anschließender Ammoniakdestillation bestimmt.

Substanzeinwaage: 82,4 mg; Verbr.n/10 HCl: 13,6 ml;
Stickstoffgehalt: 23,1 %

3. Durch Verbrennungsanalyse wurden ferner Kohlenstoff, Wasserstoff (und zum Vergleich auch Stickstoff) bestimmt, wobei folgende Werte erhalten wurden:

$$C = 23,87 \% \quad H = 0,68 \% \quad N = 23,42 \%$$

Ergebnis: Beim Kochen einer ätherischen Sulfurylrhodanidlösung in Benzol traten als Zersetzungsprodukte SO_2 und ein rotes Polymerisationsprodukt auf, welches mit "Pseudorhodan" (einem Zersetzungsprodukt von Dirhodan) identisch ist, wie ein Vergleich der Analysenwerte mit den von E.SÖDERBÄCK für "Pseudorhodan" gefundenen Werten zeigt (vgl.S.73).

Versuch 43

Zweck: Quantitative Bestimmung des beim Zerfall von $SO_2(SCN)_2$ in ätherischer Lösung bei Raumtemperatur entstehenden Schwefeldioxyds.

Durchführung: Durch Umsetzung von SO_2Cl_2 mit $AgSCN$ in Äther bei $-50^\circ C$ wurde, wie in Versuch 33 beschrieben, eine ätherische $SO_2(SCN)_2$ -Lösung dargestellt.

1 ml der Lösung verbrauchte bei der potentiometrischen Titration 4,05 ml n/10 $AgNO_3$; das entspricht

$$\frac{18,022 \cdot 4,05}{2} = 36,49 \text{ mg bzw. } 0,2024 \text{ mMol } SO_2(SCN)_2.$$

10 ml der ätherischen Lösung mit einem Gehalt von 2,025 mMol $SO_2(SCN)_2$ wurden in einer geschlossenen Destillationsapparatur auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend der Äther quantitativ in eine auf $-30^\circ C$ gekühlte Vorlage destilliert. Bei der Bestimmung von SO_2 in einem aliquoten Teil des Destillats wurden, auf die Gesamtmenge umgerechnet, 31,59 ml n/10 KI_3 verbraucht, was 1,579 mMol SO_2 bzw. 78,0 % der für den quantitativen Zerfall des eingesetzten $SO_2(SCN)_2$ berechneten Menge an SO_2 entspricht.

Bei Zusatz von $FeCl_3$ zu einer Probe des Destillats trat eine tiefrote Färbung auf.

Ergebnis: Beim Aufwärmen einer ätherischen $\text{SO}_2(\text{SCN})_2$ -Lösung auf Raumtemperatur konnten im sofort abdestillierten Äther 78,0 % der für den quantitativen Zerfall der Verbindung berechneten Menge an Schwefeldioxyd gefunden werden.

Versuch 44

Zweck: Quantitative Bestimmung des beim Zerfall von $\text{SO}_2(\text{SCN})_2$ in ätherischer Lösung bei Raumtemperatur und 2 tägigem Stehen gebildeten Schwefeldioxyds.

Durchführung: 10 ml einer ätherischen Sulfurylrhodanidlösung mit einem Gehalt von 2,025 mMol $\text{SO}_2(\text{SCN})_2$ wurden in einer geschlossenen Destillationsapparatur auf Raumtemperatur erwärmt und nach 2 Tagen Stehen der Äther quantitativ in eine auf -30°C gekühlte Falle destilliert. Bei der Bestimmung von SO_2 in einem aliquoten Teil des Destillats wurden, auf die Gesamtmenge berechnet, 37,66 ml n/10 KI_3 verbraucht, was 1,883 mMol SO_2 bzw. 93 % der für den quantitativen Zerfall des eingesetzten Sulfurylrhodanids berechneten Menge an Schwefeldioxyd entspricht.

Bei Zusatz von FeCl_3 zu einer Probe des Destillats trat nur geringe Rotfärbung auf.

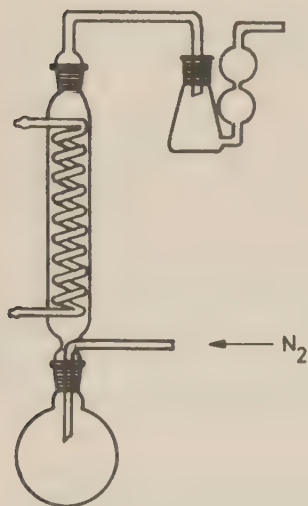
Ergebnis: Beim Aufwärmen einer ätherischen $\text{SO}_2(\text{SCN})_2$ -Lösung auf Raumtemperatur und 2 tägigem Stehen konnten im abdestillierten Äther 93,0 % der für den quantitativen Zerfall von Sulfurylrhodanid berechneten Menge an Schwefeldioxyd gefunden werden.

Versuch 45

Zweck: Zersetzung einer ätherischen Sulfurylrhodanidlösung in siedendem Benzol und quantitative Bestimmung der Reaktionsprodukte.

Durchführung: 10 ml einer ätherischen Sulfurylrhodanidlösung mit einem Gehalt von 368 mg (2,041 mMol) $\text{SO}_2(\text{SCN})_2$ wurden mit 20 ml wasserfreiem Benzol verdünnt und rasch in ein mit einem

Rückflußkühler versehenes Schliffkölbchen gegeben, welches zuvor ausgewogen worden war. Das obere Ende des Kühlers wurde zur Bestimmung von Schwefeldioxyd mit einer Vorlage nach VOLHARD verbunden (vgl. Abbild. 7), welche mit 42,0 ml salzsaurer n/10 KI_3 -Lösung beschickt worden war. Die Reaktions-



Abbild. 7

lösung, welche sich rasch gelb färbte, verblieb 2 Tage bei Raumtemperatur, damit das beim Zerfall von Sulfurylrhodanid entstehende Dirhodan weitgehend polymerisiert und somit beim Rückflußkochen nicht mehr flüchtig ist. Dann wurde langsam auf dem Wasserbad erwärmt und die Lösung unter gleichzeitigem Einleiten eines schwachen Stickstoffstromes 6 Stunden unter Rückfluß gekocht. Gegen Ende der Reaktion wurde (bei stehendem Kühlwasser) der Äther der Lösung in die Vorlage überdestilliert und das entstandene SO_2 einerseits aus dem Jodverbrauch, andererseits durch Fällen des von Jod zu SO_4^{--} oxydierten SO_2 mit BaCl_2 bestimmt. Das im Kölbchen zurückgebliebene Benzol wurde im Vakuum vorsichtig vom Polymerisat

abgezogen und das Kölbchen bei ca. $40 - 50^\circ\text{C}$ so lange am Vakuum belassen, bis Gewichtskonstanz eingetreten war.

Schwefeldioxyd-Bestimmung:

Verbr.n/10 KI_3 : 40,66 ml; das entspricht 130,2 mg bzw.
2,033 mMol Schwefeldioxyd.

Auswaage BaSO_4 : 478,2 mg; das entspricht 131,2 mg bzw.
2,049 mMol Schwefeldioxyd.

Die Menge des Polymerisats wurde durch Auswaage des Kölbchens zu 243,4 mg bestimmt.

Ergebnis: Bei der thermischen Zersetzung von 368 mg bzw. 2,043 mmol Sulfurylrhodanid in siedendem Benzol wurden 2,033 mmol Schwefeldioxyd und 243,4 mg "Pseudorhodan" gefunden, was auf einen quantitativen Zerfall des Sulfurylrhodanids in Schwefeldioxyd und Dirhodan bzw. "Pseudorhodan" schließen läßt.

5. Umsetzung von SO_2Cl_2 mit AgSCN in siedendem Benzol

Versuch 46

Zweck: Umsetzung von SO_2Cl_2 mit AgSCN in siedendem Benzol und quantitative Untersuchung des entstehenden Reaktionsproduktes.

Durchführung: 2 ml SO_2Cl_2 wurden in ca. 100 ml Benzol gelöst, mit 10 g AgSCN versetzt und das Reaktionsgemisch 2 Stunden unter Rückfluß gekocht. Anschließend wurde vom Unlöslichen abfiltriert und die gelbe Lösung auf dem Wasserbad eingeeengt. Nachdem ca. $\frac{1}{3}$ des Lösungsmittels abgedampft war, fiel ein roter Niederschlag aus, der anschließend abfiltriert, und durch Trocknen im Vakuum bei ca. 30 - 40°C von restlich anhaftendem Lösungsmittel befreit wurde. Die Verbindung war sehr feinpulvrig und intensiv ziegelrot gefärbt.

1. Der Schwefelgehalt wurde nach Aufschluß in der Bombe mit Na_2O_2 gravimetrisch über BaSO_4 bestimmt.

Einwaage: 89,5 mg; Auswaage BaSO_4 : 332,5 mg;
Schwefelgehalt: 51,26 %.

2. Die Verbrennungsanalyse lieferte für Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff folgende Werte:

C = 24,06 % H = 0,65 % N = 24,19 %

Ergebnis: Bei der Umsetzung von Sulfurylchlorid mit Silber-rhodanid in siedendem Benzol wurde ein ziegelrotes, pulverförmiges Produkt erhalten, dessen Zusammensetzung der empirisch für "Pseudorhodan" gefundenen Zusammensetzung entsprach.

Versuch 47

Zweck: Vergleich des chemischen Verhaltens der in Versuch 46 und Versuch 42 erhaltenen Reaktionsprodukte.

Durchführung:

1. Beide Produkte lösen sich in heißer Natron- bzw. Kalilauge unter Gelbfärbung der Lösung.
2. Nach Ansäuern der Lösung bildet sich jeweils ein dunkelgelber Niederschlag, dessen Farbe jedoch bedeutend heller war, als die der ursprünglich eingesetzten Substanz.
3. Nach dem Filtrieren der angesäuerten Lösung bewirkte Zusatz von FeCl_3 in beiden Fällen eine tiefröte Färbung von $\text{Fe}(\text{SCN})_3$.
4. Bei trockenem Erhitzen im Reagenzglas zersetzten sich beide Substanzen unter Abscheidung von elementarem Schwefel an der kühleren Gefäßwand.

Ergebnis: Das chemische Verhalten, wie auch das Verhalten bei der thermischen Zersetzung der aus den Versuchen 42 und 46 erhaltenen Reaktionsprodukte ist identisch.

6. Versuche zur Isolierung von $\text{SO}_2(\text{SCN})_2$

Versuch 48

Zweck: Isolierung von Sulfurylrhodanid aus einer ätherischen Lösung durch Abziehen des Lösungsmittels bei -30°C im Vakuum.

Durchführung: Ca. 30 ml einer ätherischen Sulfurylrhodanidlösung wurden auf -30°C aufgewärmt und der Äther im Vakuum bei 1 mm Hg in eine auf -78°C gekühlte Falle überdestilliert. Während der sich langsam gelbfärbende Destillationsrückstand von schmieriger Konsistenz war und sich beim Aufwärmen auf Raumtemperatur unter Fulmination zersetzte, konnten im farblosen Destillat große Mengen Schwefeldioxyd nachgewiesen werden.

Ergebnis: Beim Abziehen des Lösungsmittels einer ätherischen Sulfurylrhodanidlösung bei -30°C im Vakuum zerfällt das Sul-

furylrhodanid weitgehend in SO_2 und $(\text{SCN})_2$ bzw. dessen Zersetzungsprodukte.

Versuch 49

Zweck: Isolierung von Sulfurylrhodanid aus einer Methylchloridlösung durch Abziehen des Lösungsmittels bei -80°C im Vakuum.

Durchführung: Nach der Anordnung von Versuch 36 wurde eine Lösung von Sulfurylrhodanid in Methylchlorid dargestellt und von 10 ml der Lösung mit einem Gesamtgehalt von 1,627 mmol $\text{SO}_2(\text{SCN})_2$ das Lösungsmittel bei -80°C bei ca. 0,1 mm Hg in eine mit flüssiger Luft gekühlten Falle abdestilliert. Nach beendeter Destillation verblieb als Destillationsrückstand eine rein weiße, kristalline Substanz.

Das abdestillierte Methylchlorid wurde zur Siedetemperatur erwärmt und zur Bestimmung des überdestillierten SO_2 durch eine mit Natronlauge beschickte Volhard-Vorlage geleitet.

SO_2 -Bestimmung: Verbr.n/10 KI_3 : 31,6 ml; das entspricht 1,580 mmol SO_2 .

Ergebnis: Beim Abdestillieren des Lösungsmittels einer Sulfurylrhodanid-Methylchloridlösung bei -80°C im Vakuum wurden im Destillat 97,11 % der für den quantitativen Zerfall des $\text{SO}_2(\text{SCN})_2$ berechneten Menge SO_2 gefunden.

Versuch 50

Zweck: Umsetzung von Sulfurylchlorid mit Silberrhodanid in Äthylmethyläther und Dimethyläther bei -70°C und Abziehen des Lösungsmittels nach beendeter Reaktion bei -50°C im Vakuum.

Durchführung: 60 ml Äthylmethyläther wurden auf -70°C gekühlt und mit 0,5 ml SO_2Cl_2 und feinpulverisiertem AgSCN im Überschuß versetzt und bis zur Chlorfreiheit gerührt, was durch potentiometrische Titration jeweils entnommener Proben überprüft wurde. Nach ca. 3 Stunden war die Reaktion beendet.

Ein Teil der farblosen, klaren Lösung wurde nach Abdekantieren auf -50°C erwärmt und das Lösungsmittel im Vakuum bei 1 mm Hg in eine mit flüssiger Luft gekühlte Falle überdestilliert. Während des Einengens färbte sich die Lösung langsam rot, bis schließlich ein bei dieser Temperatur kaum mehr destillierender flüssiger Rückstand verblieb, der deutlich in 2 Schichten getrennt war.

Die spezifisch leichtere, rotgefärbte Flüssigkeit konnte nach Aufwärmen auf -10°C im Ölpumpenvakuum abdestilliert werden und in einer auf -40°C gekühlten Vorlage aufgefangen werden. Das Destillat reagierte stark sauer und ergab bei Zusatz von Eisen(III)-chlorid einen tiefroten Niederschlag von $\text{Fe}(\text{SCN})_3$.

HSCN-Bestimmung:

- a. Einwaage: 64,8 mg; Verbr.n/10 AgNO_3 : 5,29 ml; das entspricht 31,25 mg bzw. 48,22 % HSCN.
- b. Einwaage: 47,4 mg; Verbr.n/10 NaOH : 3,84 ml; das entspricht 22,7 mg bzw. 47,85 % HSCN

(HSCN für ein Ätherat $\text{CH}_3\text{-O-CH}_2\text{-CH}_3\cdot\text{HSCN}$ berechnet: 54,5 %)

Die spezifisch schwerere, gelbe und ölige Flüssigkeit zersetzte sich beim Erwärmen auf Raumtemperatur unter heftiger Fulmination, noch bevor eine nähere Untersuchung möglich war, was auf das Vorliegen einer konzentrierten Äther-Dirhordanlösung schließen läßt.

Einen ähnlichen Verlauf nahm ein entsprechender Versuch bei Verwendung von Dimethyläther.

Ergebnis: Bei der Umsetzung von SO_2Cl_2 mit AgSCN in Methyläthyläther bildet sich durch Nebenreaktion (vgl.S.66) freie Rhodanwasserstoffsäure und Dirhoda.

Versuch 51

Zweck: Umsetzung einer frisch zubereiteten ätherischen Sulphurylrhodauidlösung mit einer wäßrigen NaHCO_3 -Lösung zur

Bestimmung des aus dem Zerfall von Sulfurylrhodanid resultierenden Schwefeldioxyds.

Durchführung: 10 ml einer frisch zubereiteten ätherischen Sulfurylrhodanidlösung mit einem Gesamtgehalt von 2,24 mMol Sulfurylrhodanid wurden rasch unter kräftigem Umschwenken in eine eisgekühlte wäßrige NaHCO_3 -Lösung einlaufen lassen und anschließend der Gehalt in aliquoten Anteilen der Lösung an SO_2 und SO_4^{--} quantitativ bestimmt.

SO_2 -Bestimmung:

In 1/4 der Lösung wurde SO_2 jodometrisch bestimmt. Verbr.n/10 KI_3 : 0,2 ml; das entspricht $0,02 \cdot 4 = 0,08$ mMol SO_2 .

SO_4^{--} -Bestimmung:

In 2/4 der Lösung wurde nach Ansäuern wie üblich mit BaCl_2 der Gehalt an SO_4^{--} bestimmt. Auswaage BaSO_4 : 245,0 mg; das entspricht 100,8 mg SO_4^{--} bzw. $\frac{2 \cdot 100,8}{96,06} = 2,10$ mMol SO_4^{--} .

Ergebnis: Beim Verseifen einer frisch zubereiteten ätherischen Sulfurylrhodanidlösung mit einem Gehalt von 2,24 mMol $\text{SO}_2(\text{SCN})_2$ wurden 2,10 mMol SO_4^{--} und 0,08 mMol Schwefeldioxyd gefunden.

Versuch 52

Zweck: Versuch eine Umsetzung von Schwefeldioxyd mit Dirhodan im Molverhältnis von 1 : 2 in Äther bei -50°C .

Durchführung:

a. Darstellung einer Lösung von Dirhodan in Äther.

Nach einer Vorschrift von H.P.KAUFMANN ¹⁰⁵⁾ wurde durch Versetzen einer Suspension von reinem Bleirhodanid (0,6 g) in 50 ml wasserfreiem Äther mit 3,20 g Brom unter kräftigem Schütteln bis zur Entfärbung eine Lösung von Dirhodan in Äther dargestellt. Die Lösung war nach dem Filtrieren farblos und klar und wurde auf -50°C heruntergekühlt. Der aus der eingesetzten Brommenge berechnete Gehalt

an Dirhodan betrug $\frac{3200}{159,83 \cdot 50} = 0,4004 \text{ mMol } (\text{SCN})_2 \text{ pro ml der Lösung.}$

b. Durch Einleiten von getrocknetem Schwefeldioxyd in Äther wurde eine SO_2 -Ätherlösung dargestellt. 5 ml der Lösung hatten einen Verbrauch von 18,4 ml n/10 KI_3 ; das entspricht $\frac{18,4 \cdot 3,203}{64,05 \cdot 5} = 0,184 \text{ mMol } \text{SO}_2 \text{ pro ml der Lösung.}$

c. 10 ml der Dirhodanlösung (4,004 mMol Dirhodan) und 22 ml der SO_2 -Lösung (4,047 mMol SO_2) wurden bei -50°C vereinigt und mehrere Stunden bei dieser Temperatur belassen. Anschließend wurden 10 ml der Lösung mit eisgekühlter NaHCO_3 -Lösung geschüttelt und in aliquoten Anteilen der Lösung SO_2 und SO_4^{--} bestimmt.

SO_2 -Bestimmung:

In 1/4 der Lösung wurde SO_2 jodometrisch bestimmt. Verbr.n/10 KI_3 : 6,10 ml; das entspricht $\frac{6,1 \cdot 4 \cdot 3,2}{20} = 3,904 \text{ mMol } \text{SO}_2$

das sind 96,47 % der eingesetzten Menge an SO_2 .

SO_4^{--} -Bestimmung:

In 2/4 der Lösung wurde nach Ansäuern wie üblich mit BaCl_2 der Gehalt an SO_4^{--} bestimmt. Auswaage BaSO_4 : 47,1 mg; das entspricht $\frac{47,1 \cdot 0,4115 \cdot 2 \cdot 3,2}{96,06} = 1,291 \text{ mMol } \text{SO}_4^{--}$.

Berechnet nach der Gleichung:



ergeben 4,004 mMol $(\text{SCN})_2$ bei der Hydrolyse 1,334 mMol SO_4^{--} .

Ergebnis: Nach mehrstündigem Stehen einer äquimolekularen Lösung von SO_2 und $(\text{SCN})_2$ in wasserfreiem Äther bei -50°C konnte nach Umsetzung der Lösung mit einer eisgekühlten NaHCO_3 -Lösung das eingesetzte SO_2 zu 96,47 % unverändert bestimmt werden, während das gefundene Sulfat in der Größen-

ordnung der bei der Umsetzung von $(\text{SCN})_2$ mit H_2O gebildeten Sulfatmengen (vgl. S. 78) liegt. Es trat also keine nachweisbare Reaktion zwischen SO_2 und $(\text{SCN})_2$ ein.

Versuch 53

Zweck: Versuch einer Umsetzung von Schwefeldioxyd mit Dirhodan im Molverhältnis von 1 : 1 in Äther bei 0°C .

Durchführung: Die in Versuch 52 bereitete ätherische Lösung von SO_2 und Dirhodan (Molverhältnis 1 : 1) wurde auf 0°C erwärmt und nach 1 Stunde Stehen 10 ml der Lösung mit überschüssiger, eiskühlter wäßriger NaHCO_3 -Lösung umgesetzt.

SO_2 -Bestimmung:

In $1/4$ der Lösung wurde SO_2 jodometrisch bestimmt. Verbr.n/10 KI_3 : 6,20 ml; das entspricht $\frac{6,2 \cdot 4 \cdot 3,2}{20} = 3,968 \text{ mMol } \text{SO}_2$.

das sind 98,05 % der eingesetzten Menge SO_2 .

SO_4^{--} -Bestimmung:

In $2/4$ der Lösung wurde nach Ansäuern wie üblich mit BaCl_2 der Gehalt an SO_4^{--} bestimmt. Auswaage BaSO_4 : 42,4 mg; das entspricht $\frac{42,4 \cdot 0,4115 \cdot 2 \cdot 3,2}{96,06} = 1,162 \text{ mMol } \text{SO}_4^{--}$.

Ergebnis: Auch bei 0°C konnte keine Reaktion zwischen SO_2 und $(\text{SCN})_2$ in ätherischer Lösung beobachtet werden.

7. Versuch zur Darstellung von $\text{SO}_2(\text{SeCN})_2$

Versuch 54

Zweck: Umsetzung von SO_2Cl_2 mit AgSeCN in Äther bei -60°C und Isolierung der Umsetzungsprodukte aus der Reaktionslösung.

Durchführung:

a. Darstellung von Silber-selenocyanat.

Das Silber-selenocyanat wurde durch Versetzen einer wäßrigen Lösung von Kaliumselenocyanat unter Lichtausschluß mit einer sehr verdünnten ammoniakalischen Silbernitratlösung in sehr feinkörniger Form erhalten. Nach Abfiltrieren wurde das rein weiße Salz unter Lichtausschluß im Vakuum getrocknet.

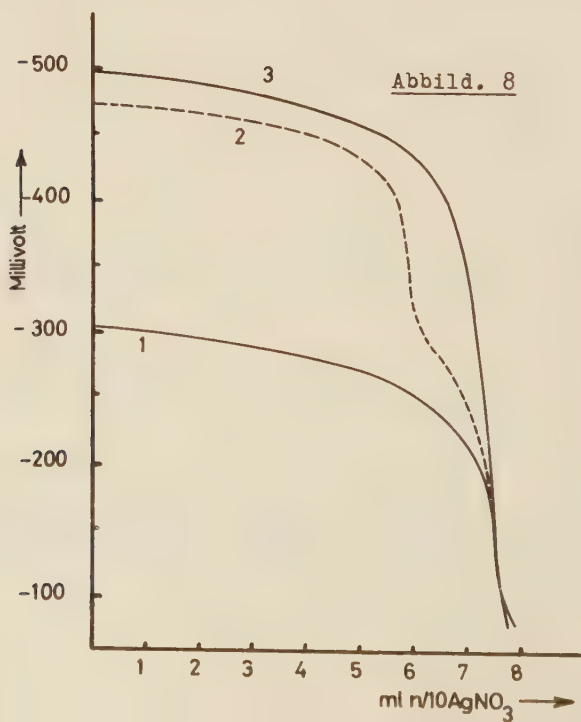
b. Versuchsdurchführung.

0,725 ml SO_2Cl_2 wurden in 50 ml wasserfreiem Äther bei -60°C gelöst und durch Titration mit $n/10 \text{ AgNO}_3$ die Anfangskonzentration der Lösung (Probe 1) ermittelt (vgl. Versuch 33). Anschließend wurde feinpulverisiertes AgSeCN portionsweise der Lösung zugesetzt und kräftig gerührt. Nach wenigen Minuten färbte sich die Lösung leicht gelb. Im Verlaufe der 5 stündigen Reaktionszeit wurde nach 3 Stunden eine weitere Probe entnommen und die Konzentration der Lösung an Chlorid bzw. Selenocyanat potentiometrisch bestimmt (Probe 2).

Die potentiometrische Titration von Selenocyanat darf im Gegensatz zu allen anderen Halogenen und Pseudohalogenen nicht im sauren Medium erfolgen, da es schon von geringen Säurespuren zersetzt wird. Nach R. RIPAN⁸⁴⁾ lassen sich dagegen in neutralem Medium ausgezeichnete Ergebnisse erzielen. So wurden die aus der Reaktionslösung entnommenen Proben unter kräftigem Umschwenken in verdünnte Natronlauge einlaufen lassen und nach vorsichtigem Neutralisieren mit $n/10 \text{ AgNO}_3$ unter Verwendung des Elektrodenpaares: Silber/Mercurosulfat potentiometrisch titriert.

Die folgenden Werte und das Diagramm (Abbild. 8) zeigen den Austausch des Chlors gegen die Selenocyangruppe im Verlaufe der Reaktion. Die Reaktionslösung war nach 5 Stunden intensiv gelb gefärbt; das Chlor gegen die Selenocyangruppe quantitativ ausgetauscht (Probe 3).

n/10 AgNO ₃ in ml	Probe 1		Probe 2		Probe 3	
	E in mV	$\frac{\Delta E}{\Delta V}$	E in mV	$\frac{\Delta E}{\Delta V}$	E in mV	$\frac{\Delta E}{\Delta V}$
0	-302		-470		-496	
4	280	5,5	450	5	468	7
5	270	10	432	18	458	18
5,5			416	32		
5,7			400	80		
5,8			391	90		
6,0	254	16	315	<u>380</u>	434	24
6,2			302	65		
6,5					412	44
6,6			275	68		
6,8			268	35		
7,0	220	34	250	90	360	104
7,2	206	70	220	150	310	250
7,4	180	130	180	200	230	400
7,6	100	<u>400</u>	105	<u>375</u>	134	<u>480</u>
7,8	84	80	90	75	90	220
8,0	78	30	78	60	74	80



c. Destillation der Reaktionslösung bei Raumtemperatur im Vakuum.

Von einem Teil der erhaltenen Reaktionslösung wurde bei Raumtemperatur das Lösungsmittel abgezogen und in einer Kühlfalle aufgefangen. Als Destillationsrückstand verblieb eine gelbe, kristalline Substanz, die sich an der Luft langsam rot färbte. In Wasser trat Zersetzung unter Ausscheidung von rotem Selen ein. Zur quantitativen Bestimmung von Selen wurde die Verbindung in heißer konzentrierter Salpetersäure gelöst (Entweichen von nitrosen Gasen!), die Lösung anschließend mit Wasser verdünnt und das Selen nach Reduktion mit Hydrazinsulfat in elementarer Form wie üblich gravimetrisch bestimmt.

Einwaage: 83,2 mg; Auswaage Se: 62,0 mg; das entspricht
74,55 % Se. (für $(\text{SeCN})_2$ ber.: 75,22 %)

d. Destillation der Reaktionslösung bei -30°C im Vakuum.

10 ml der Reaktionslösung wurden auf -30°C gebracht und das Lösungsmittel im Vakuum in eine auf -78°C gekühlte Falle destilliert. Anschließend wurde das gesamte, im Destillationsrückstand enthaltene Se bestimmt und das mit dem Lösungsmittel übergegangene Schwefeldioxyd jodometrisch titriert.

Selenbestimmung: Auswaage: 231,3 mg Se.

SO_2 -Bestimmung: Verbr.n/10 KI_3 : 31,9 ml; das entspricht 1
1,595 mMol SO_2 .

Verhältnis SO_2 : Se = 1 : 1,88

Ergebnis: Ähnlich wie AgSCN reagiert auch AgSeCN mit SO_2Cl_2 unter Bildung von Silberchlorid. Die dabei auftretende starke Gelbfärbung der Reaktionslösung, wie auch der Geruch nach Schwefeldioxyd, lassen vermuten, daß das gesuchte $\text{SO}_2(\text{SeCN})_2$ noch während des Austausches des Chlors gegen die Selenocyangruppe selbst bei -60°C zu SO_2 und $(\text{SeCN})_2$ zerfällt. Beide Zerfallsprodukte konnten nach Abziehen des Lösungsmittels isoliert werden.

V. Einwirkung von SO_2Cl_2 auf Mercaptane
bei tiefen Temperaturen

1. Umsetzung von SO_2Cl_2 mit Silber-n-Butylmercaptid

Versuch 55

Zweck: Umsetzung von Sulfurylchlorid mit Silber-n-Butylmercaptid in Äther bei -50°C .

Durchführung:

a. Darstellung von Silber-n-Butylmercaptid ¹⁰⁶).

Durch Zutropfen von n-Butylmercaptan zu einer Lösung von AgNO_3 in 1 Liter Wasser (unter Zusatz von Ammoniumacetat) wurde Silber-n-Butylmercaptid ausgefällt und das eigelbe Salz filtriert, ausgeaschen und bei 110°C getrocknet.

b. Versuchsdurchführung

1 ml SO_2Cl_2 wurde in 50 ml auf -50°C gekühltem Äther gelöst und der Gehalt an SO_2Cl_2 in 1 ml der Lösung mit n/10 AgNO_3 ermittelt.

Chlorid-Bestimmung: Verbr. n/10 AgNO_3 : 4,82 ml; das entspricht 0,241 mMol SO_2Cl_2 .

Anschließend wurde portionsweise feinpulverisiertes Silber-n-Butylmercaptid zugesetzt und so lange bei -50°C gerührt, bis das ganze Chlor der Lösung als Silberchlorid gebunden war. Nach 6 Stunden Reaktionszeit wurden pro ml der Reaktionslösung nur noch ca. 0,1 ml n/10 AgNO_3 verbraucht.

c. Untersuchung der Reaktionslösung.

2 ml der -50°C kalten Lösung wurden rasch in gekühlte Natronlauge eingetropft, welche, nach Ansäuern mit HCl und Versetzen mit BaCl_2 , keinen Niederschlag von BaSO_4 ergab. Zur Untersuchung der Lösung auf SO_2 wurden 2 ml der kalten Reaktionslösung in gekühlte Natronlauge eingetropft und das Schwefeldioxyd jodometrisch ermittelt.

SO₂-Bestimmung: Verbr.n/10 KI₃: 9,20 ml; das entspricht 0,230 mMol SO₂ pro ml der Lösung.

Ferner wurde vom Rest der Reaktionslösung der Äther bei Normaldruck abdestilliert und der farblose, flüssige Rückstand nochmals im Vakuum (Sdp.₁₂ 105°C) durch Destillation gereinigt und quantitativ der Schwefelgehalt nach Aufschluß des Destillates mit Na₂O₂ in der Bombe über BaSO₄ bestimmt.

Schwefel-Bestimmung: Einwaage: 88,7 mg; Auswaage: 229,1 mg BaSO₄; das entspricht 31,45 mg bzw. 35,46 % Schwefel.
(ber. für (C₄H₉)₂S₂: 35,95 % S)

Ergebnis: Sulfurylchlorid reagiert mit Silber-n-Butylmercaptid in Äther, selbst bei -50°C, unter SO₂-Abspaltung zu Dibutyldisulfan.

2. Umsetzung von SO₂Cl₂ mit n-Butylmercaptan bei -80°C

Versuch 56

Zweck: Umsetzung von SO₂Cl₂ mit n-Butylmercaptan im Molverhältnis 1 : 2 bei -80°C unter Verwendung von 1,1-Difluoräthylen als Lösungsmittel. Versuch der Isolierung des Reaktionsproduktes durch Abziehen des Lösungsmittels bei -100°C.

Durchführung: Auf 1 ml (ca. 12,3 mMol) SO₂Cl₂ wurden bei -80°C 10 ml 1,1-Difluoräthylen (Sdp.₇₆₀ -70°C) aufkondensiert und das gefrorene SO₂Cl₂ durch magnetisches Rühren in Lösung gebracht. Anschließend wurden nach Abkühlen der Lösung mit flüssiger Luft 2,6 ml (24,73 mMol) n-Butylmercaptan aufkondensiert und nach Aufwärmen der Falle auf -78°C durch magnetisches Rühren gelöst, wobei sich die Lösung kräftig gelb färbte.

Zur Bestimmung von HCl bzw. SO₂ wurde bei -100°C das Lösungsmittel abgezogen, anschließend durch Natronlauge geleitet und in 1/25 der Lösung mit n/10 AgNO₃ Chlorid bzw. in 1/5 der Lösung Schwefeldioxyd jodometrisch bestimmt

Clorid-Bestimmung: Verbr.n/10 AgNO_3 : 8,17 ml; das entspricht $0,817 \cdot 25 = 20,42$ mMol HCl.

SO_2 -Bestimmung: Verbr.n/10 KI_3 : 4,5 ml; das entspricht $0,225 \cdot 5 = 1,125$ mMol SO_2 .

Nach Abziehen des Lösungsmittels bei -100°C verblieb eine gelbe, gallertartige Verbindung, die bei langsamen Aufwärmen auf Raumtemperatur farblos und leichtflüssig wurde. Die bei Raumtemperatur gasförmigen Produkte wurden in Natronlauge absorbiert und in 1/25 der Lösung SO_2 jodometrisch bzw. in 2/25 der Lösung mit n/10 AgNO_3 Chlorid bestimmt.

Chlorid-Bestimmung: Verbr.n/10 AgNO_3 : 1,76 ml; das entspricht $0,176 \cdot 12,5 = 2,20$ mMol HCl.

SO_2 -Bestimmung: Verbr.n/10 KI_3 : 9,10 ml; das entspricht $0,455 \cdot 25 = 11,38$ mMol SO_2 .

Ein Teil des Rückstandes wurde mit Na_2O_2 in der Bombe aufgeschlossen und der Gehalt an Schwefel über BaSO_4 ermittelt.

Einwaage: 112,3 mg; Auswaage BaSO_4 : 275 mg; das entspricht 37,8 mg bzw. 33,65 % Schwefel.

(ber. für $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{S}_2$: 35,95 % S)

Ergebnis: Sulfurylchlorid reagiert mit n-Butylmercaptan bei -80°C unter HCl-Abspaltung zu einem gelben Zwischenprodukt, welches beim Aufwärmen unter SO_2 -Abspaltung in Dibutyldisulfan übergeht.

VI. Anhang: Orientierende Versuche

1. Zerfall von Butylsulfan-sulfonsäurechlorid

Versuch 57

Zweck: Darstellung von Butylsulfan-sulfonsäurechlorid bei -50°C in Äther und Untersuchung der beim Aufwärmen der Lösung entstehenden Zerfallsprodukte.

Durchführung: Einer Lösung von 12 mMol SO_2Cl_2 in Äther wurden bei -50°C 12 mMol n-Butylmercaptan zugesetzt. Nach Umschütteln färbte sich die Lösung sofort orangegelb. Bei 0°C wurde der Äther im Vakuum in eine tiefgekühlte Falle destilliert und anschließend der Gehalt an SO_2 in 1/20 der Lösung bestimmt.

SO_2 -Bestimmung: Verbr.n/10 KI_3 : 10,88 ml; das entspricht
 $0,544 \cdot 20 = 10,88 \text{ mMol } \text{SO}_2$.

Der dunkelgelb gefärbte Destillationsrückstand wurde im Vakuum destilliert, 175,6 mg der Verbindung mit Na_2O_2 aufgeschlossen und in jeweils 2/5 der Lösung Chlorid bzw. Sulfat bestimmt.

Chlorid-Bestimmung: Verbr.n/10 AgNO_3 : 5,28 ml; das entspricht
 $0,528 \cdot 2,5 = 1,32 \text{ mMol bzw. } 46,80 \text{ mg } \text{Cl}^-$.
(ber. für $\text{C}_4\text{H}_9\text{SCl}$: 49,95 mg)

Schwefel-Bestimmung: Auswaage BaSO_4 : 129,2 mg; das entspricht
 $17,73 \cdot 2,5 = 44,3 \text{ mg S}$.
(ber. für $\text{C}_4\text{H}_9\text{SCl}$: 45,2 mg S)

Verhältnis S : Cl = 1 : 0,95

Ergebnis: Das nur bei tieferen Temperaturen beständige Butylsulfan-sulfonsäurechlorid zerfällt beim Aufwärmen auf Raumtemperatur unter Abspaltung von SO_2 zu $\text{C}_4\text{H}_9\text{SCl}$.

2. Geschwindigkeit der Thiolyse von Thionylchlorid

Versuch 58

Zweck: Untersuchung, ob unter gleichen Bedingungen die Reaktion zwischen H_2S und Thionylchlorid schneller verläuft, als bei Sulfurylchlorid.

Durchführung:

a. In wasserfreies Benzol wurde bei Raumtemperatur trockener Schwefelwasserstoff eingeleitet und der Gehalt der Lösung

an H_2S jodometrisch bestimmt.

H_2S -Bestimmung: Verbr.n/10 KI_3 : 8,40 ml (für 1 ml der Lösung); das entspricht 0,42 mMol H_2S /ml.

- b. In wasserfreiem Benzol wurde frisch destilliertes SOCl_2 aufgelöst und der Gehalt der Lösung durch Chloridbestimmung nach Verseifen mit wäßriger NaHCO_3 -Lösung ermittelt.

Chlorid-Bestimmung: Verbr.n/10 AgNO_3 : 6,74 ml; (für 1 ml der Lösung); das entspricht

$$6,74 \cdot 0,05 = 0,337 \text{ mMol } \text{SOCl}_2/\text{ml}.$$

- c. In einem Kölbchen wurden 10 ml der H_2S -Benzollösung (4,20 mMol H_2S) mit 12,45 ml der SOCl_2 -Benzollösung (4,195 mMol SOCl_2) vereinigt und das Gefäß nach sofortigem Verschließen bei Raumtemperatur aufbewahrt. Die Lösung färbte sich nur langsam im Verlaufe mehrerer Stunden schwach gelb, ohne daß es zur Ausscheidung größerer Mengen Schwefel kam. Der Schwefelwasserstoffgehalt nahm nur sehr langsam ab. Nach 4 Wochen Stehen wurde eine Probe von 3 ml entnommen und der Schwefelwasserstoff mit einem Stickstoffstrom in eine mit $\text{Cd}(\text{OH})_2$ beschickte Falle gespült und das entstandene CdS jodometrisch bestimmt.

H_2S -Bestimmung: Verbr.n/10 KI_3 : 5,48 ml; das entspricht

$$\frac{0,274}{3} = 0,091 \text{ mMol } \text{H}_2\text{S} \text{ pro ml der Lsg.}$$

(ursprünglicher Gehalt an H_2S : 0,187 mMol pro ml der Lsg.)

Ergebnis: Bei einer Lösung von Thionylchlorid und Schwefelwasserstoff im Molverhältnis 1 : 1 in Benzol bei Raumtemperatur konnten nach einer Reaktionszeit von 4 Wochen noch 48,6 % H_2S aus der Reaktionslösung isoliert werden. Im Vergleich dazu konnten bei entsprechenden Ansätzen mit Sulfurylchlorid und Schwefelwasserstoff (selbst bei einem Molverhältnis 1 : 2) schon nach wenigen Tagen nur noch Spuren an Schwefelwasserstoff festgestellt werden.

D. Zusammenfassung

Der erste Teil der vorliegenden Arbeit galt der Untersuchung des Verhaltens von wasserfreiem Jodwasserstoff gegenüber Schwefelverbindungen und elementarem Schwefel in trockenem Tetrachlorkohlenstoff.

Es wurden zunächst die Reaktionen von Sulfurylchlorid, Dischwefeldichlorid und Schwefeldioxyd, gelöst in Tetrachlorkohlenstoff oder Benzol, untersucht und dabei Reaktionsbedingungen ausgearbeitet, unter denen die Reduktion der angegebenen Stoffe durch Jodwasserstoff unter Bildung von elementarem Jod und Schwefelwasserstoff quantitativ verläuft. Das Verfahren eignet sich zur Analyse von verschiedenartigen Schwefelverbindungen. Die Grenzen der Analysenmethode bezüglich Einwaagemenge und Apparatedimension wurden ermittelt.

Bezüglich des Verhaltens von elementarem Schwefel gegenüber trockenem Jodwasserstoff liegen in der Literatur einander widersprechende Angaben vor. Es wurde deshalb das Verhalten von in Tetrachlorkohlenstoff gelöstem Schwefel gegenüber überschüssigem Jodwasserstoff eingehend untersucht. Dabei zeigte sich, daß Schwefel, der als S_8 -Ring gelöst vorliegt, zwar prinzipiell mit Jodwasserstoff nach



reagiert, daß diese Reaktion bei Raumtemperatur in der Dunkelheit aber nur sehr langsam abläuft. Lichteinfluß beschleunigt die Reaktion sehr stark, sodaß elementarer Schwefel schon bei Tageslicht zusammen mit der vorhandenen Schwefelverbindung von Jodwasserstoff zu Schwefelwasserstoff reduziert werden kann. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird durch die Bestrahlung mit ultravioletem Licht noch ganz erheblich erhöht. Es konnte so deutlich die Aufspaltung von S_8 -Ringern durch Lichtenergie nachgewiesen werden.

Ebenso rasch wie durch Bestrahlung aktivierter Schwefel reagiert der durch Säurezersetzung von Thiosulfaten gewonnene sogenannte "Aten'sche Schwefel" der Molekülgröße S_6 mit Jodwasserstoff unter Bildung von Schwefelwasserstoff und äquivalenten Mengen Jod.

Die Untersuchungen ermöglichen nun, wenn die Umsetzung mit Jodwasserstoff unter Lichtausschluß durchgeführt wird, die Bestimmung von Schwefelverbindungen, die auch im Dunkeln reduziert werden, neben S_8 -Schwefel, der physikalisch in solchen Schwefelverbindungen gelöst sein kann. Sie liefern auch einen Beweis dafür, daß entgegen verschiedenen Literaturangaben S_8 -Schwefel unter gewöhnlichen Bedingungen nicht mit elementarem Jod zu reagieren vermag.

Die beschriebenen Umsetzungen eignen sich sehr gut zur quantitativen Analyse vieler Schwefelverbindungen unter gleichzeitiger Festlegung der Oxydationsstufe des Schwefels und schließen somit eine schon lang als unangenehm empfundene Lücke in der analytischen Chemie von Schwefelverbindungen.

Im folgenden Teil der Arbeit werden die Ergebnisse beschrieben, die sich beim Studium des Verhaltens von Sulfurylchlorid gegen Schwefelwasserstoff und seinen Derivaten ergeben haben. Es war das Ziel dieser Umsetzungen, die Existenzmöglichkeit von Verbindungen nachzuprüfen, die in ihrem Molekül eine Kette aus mindestens 3 Schwefelatomen enthalten, von denen das mittlere Schwefelatom noch mit Sauerstoff verbunden ist, im einfachsten Fall eine Dithioschwefelsäure der Formel $H-S-SO_2-S-H$.

Setzt man Sulfurylchlorid unter Wasserausschluß in trockenem Benzol bei Raumtemperatur mit Schwefelwasserstoff um, dann entsteht dabei primär nach



das unbeständige Säurechlorid der Thioschwefelsäure. Diese

Verbindung zerfällt spontan in Schwefeldioxyd und HSCl , das ebenfalls wieder sehr unbeständig ist. In dem Reaktionsgemisch entsteht schließlich S_2O neben H_2O und elementarem Schwefel. Das gebildete S_2O läßt sich mit Hilfe der im 1. Teil dieser Arbeit beschriebenen Analysenmethode eindeutig identifizieren. Das UV-Spektrum bestätigt ebenfalls das Vorliegen dieser Verbindung.

Das mit gelber Farbe in Benzol gelöste Dischwefelmonoxyd ist in dem Reaktionsgemisch im Gegensatz zu früheren Literaturangaben überraschend gut beständig. Es zerfällt zwar langsam in SO_2 und Schwefel nach



doch ist selbst nach 1 Jahr neben SO_2 noch S_2O deutlich nachweisbar. Destilliert man das Lösungsmittel von solchen Lösungen im Vakuum ab, dann verläuft der Zerfall allerdings rasch. Im Destillat findet man stöchiometrische Mengen SO_2 , während gleichzeitig elementarer Schwefel zurückbleibt.

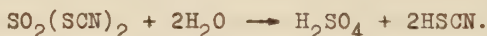
Mit überschüssigem, flüssigem Schwefelwasserstoff im Druckrohr bei Raumtemperatur reagiert Sulfurylchlorid ebenfalls unter Abspaltung von stöchiometrischen Mengen Chlorwasserstoff. Daneben findet man Wasser und höhere Schwefelwasserstoffe sowie elementaren Schwefel. Diese höheren Schwefelwasserstoffe entstehen offensichtlich bei der Oxydation von Schwefelwasserstoff durch das aus dem Primärprodukt durch Zerfall entstandene SO_2 bzw. S_2O , bei der gleichzeitig das gefundene Wasser gebildet wird.

Anders verläuft die Umsetzung, wenn flüssiger Schwefelwasserstoff mit überschüssigem Sulfurylchlorid zur Reaktion gebracht wird. Dabei entstehen neben Schwefel, Chlorwasserstoff und Schwefelsäure (aus H_2O und SO_2Cl_2) auch die Chlorsulfane S_2Cl_2 und SCL_2 .

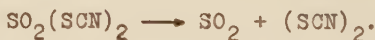
Bei Raumtemperatur reagiert Sulfurylchlorid in organischen Lösungsmitteln mit Rhodaniden unter Bildung von Schwefeldioxyd und freiem Dirhodan, das langsam polymerisiert. Im Gegensatz zu früheren Literaturangaben entsteht dabei kein Sulfurylrhodanid.

Sulfurylrhodanid $\text{SO}_2(\text{SCN})_2$ und damit die erste Verbindung, die an einem mit 2 weiteren Schwefelatomen verbundenen Schwefelatom noch Sauerstoff trägt, konnte dagegen erhalten werden durch Umsetzung von Sulfurylchlorid mit Silberrhodanid in Äther und anderen organischen polaren und wasserfreien Lösungsmitteln unterhalb -50°C .

Sulfurylrhodanid wird von Wasser erwartungsgemäß quantitativ hydrolysiert nach



Die farblose, in organischen Lösungsmitteln lösliche Verbindung zerfällt bei Normaldruck oberhalb -50°C , im Vakuum schon darunter, quantitativ unter Bildung von Schwefeldioxyd und Dirhodan irreversibel nach



Dirhodan polymerisiert dann langsam zum ziegelroten "Polyrhodan".

Mit n-Butylmercaptan, sowie mit dessen Silbersalz reagiert Sulfurylchlorid selbst bei tiefen Temperaturen nur unter Abspaltung von Schwefeldioxyd und Bildung des entsprechenden Disulfans. Die primär zu erwartende Verbindung der Struktur $\text{R-S-SO}_2\text{-S-R}$ ist offensichtlich so unbeständig, daß sie spontan Schwefeldioxyd abspaltet.

Mercaptane verhalten sich danach wie Pseudohalogenwasserstoffe, die sich in die "Spannungsreihe" nach L. BIRCKENBACH

und K.KELLERMANN einordnen lassen. Die Analogie zwischen Pseudohalogenen und Disulfanen wird diskutiert.

Die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Untersuchungen beweisen eindeutig die außergewöhnliche Unbeständigkeit von Verbindungen, welche die Atomgruppierung



enthalten. Wegen dieser Unbeständigkeit, die vom theoretischen Standpunkt aus außerordentlich interessant ist und viele bisher nicht erklärbare Phänomene aus der Schwefelchemie in einem neuen Licht erscheinen läßt, konnten bis jetzt wohl außer dem oben erstmals beschriebenen $SO_2(SCN)_2$ noch keine Verbindungen dieser Art erhalten werden. Es wurde eine Hypothese entwickelt, die es gestattet, alle Experimentaluntersuchungen, welche diese Unbeständigkeit der gesuchten Atomgruppierung bewiesen haben, befriedigend zu deuten.

E. Literaturverzeichnis

- 1.) E.COURLANT und V.v.RICHTER Chem.Ber. 18, 3178 (1885)
- 2.) H.PRINZ Liebigs Ann.Chem. 223, 372 (1884)
- 3.) A.BESSON Compt.rend. 122, 467, (1896)
- 4.) G.N.QUAM J.Amer.chem.Soc. 47, 103 (1925)
- 5.) D.Mc INTOSH und E.H.ARCHIBALD Z.phys.Ch. 55, 150 (1906)
- 6.) S.P.HAUTEFEUILLE Compt.rend. 68, 1555 (1869)
- 7.) M.BERTHELOT Compt.rend. 76, 741, (1873)
- 8.) M.BERTHELOT Compt.rend. 87, 668, (1878)
- 9.) M.BERTHELOT Ann.chim.phys. 16, 442 (1879)
- 10.) F.POLLITZER Z.anorg.allg.Chem. 64, 121 (1909)
- 11.) R.S.NORRIS und F.G.COTTRELL Am.chem.J. 18, 105 (1896)
- 12.) J.VOLHARD Liebigs Ann.Chem. 242, 93 (1887)
- 13.) P.T.AUSTEN Am.chem.J. 11, 273 (1889)
- 14.) S.P.HAUTEFEUILLE Bl.Soc.chem. 7, 199, (1867)
- 15.) A.BESSON Compt.rend. 123, 884 (1896)
- 16.) A.BESSON Compt.rend. 124, 403 (1897)
- 17.) G.BRUYLANTS Chem.Ber. 12, 2059 (1879)
- 18.) D.F.SMITH und J.E.MAYER J.Amer.chem.Soc. 46, 75 (1924)
- 19.) F.BUSH J.physic.Chem. 33, 613 (1929)
- 20.) E.R.CALEY J.Amer.chem.Soc. 55, 3947 (1933)
- 21.) F.EPHRAIM und A.SCHÄFER Chem.Ber. 61, 2162 (1928)
- 22.) H.STAMM und H.WINTZER Chem.Ber. 71, 2212 (1938)
- 23.) M.GOEHRING Chem.Ber. 80, 119 (1947)
- 24.) M.GOEHRING Z.anorg.allg.Chem. 264, 137 (1951)
- 25.) M.GOEHRING Chem.Ber. 92, 1152 (1959)
- 26.) H.STAMM und K.D.WIEBUSCH Naturw. 32, 42 (1944)
- 27.) A.R.V.MURTHY Proc.Ind.Acad.Sci. 36, 425 (1952)
- 28.) M.R.A.RAO und B.S.RAO J.chem.Soc (1933), 836
- 29.) A.R.V.MURTHY Proc.Ind.Acad.Sci. 37, 23 (1953)
- 30.) A.R.V.MURTHY Proc.Ind.Acad.Sci. 37, 17 (1953)
- 31.) A.R.V.MURTHY Proc.Ind.Acad.Sci. 37, 11 (1953)
- 32.) A.R.V.MURTHY IUPAC-Colloquium Münster/Westf. 141, (1954)
- 33.) A.R.V.MURTHY J.of.Ind.Inst.Sci. 37, 147 (1955)

- 34.) F.R.MEYER und G.RONGE Angew.Chem. 52, 637 (1939)
- 35.) M.SCHÜTZE Angew.Chem. 70, 697 (1958)
- 36.) A.R.V.MURTHY Privatmitteilung
- 37.) M.SCHMIDT und G.TALSKY Chem.Ber. 90, 1683 (1957)
- 38.) A.LALLEMAND Compt.rend. 70, 182 (1870)
- 39.) M.BERTHELOT Compt.rend. 70, 941 (1870)
- 40.) J.MONCKMANN Pr.Roy.Soc. 46, 136 (1890)
- 41.) G.A.RANKIN J.chem.physik. 11, 1 (1907)
- 42.) A.WIGAND Z.physik.Chem. 77, 423 (1911)
- 43.) P.D.BARTLETT und G.MEGURIAN J.Amer.chem.Soc. 78, 3713
(1956)
- 44.) M.ENGEL Compt.rend. 112, 866, (1891)
- 45.) A.H.W.ATEN Z.physik.Chem. 88, 321 (1914)
- 46.) C.FRONDEL und R.E.WHITFIELD Acta.Christ. 3, 242 (1950)
- 47.) P.W.SCHENK Z.anorg.allg.Chem. 211, 150 (1933)
- 48.) P.W.SCHENK Z.anorg.allg.Chem. 220, 268 (1934)
- 49.) P.W.SCHENK und H.TRIEBEL Z.anorg.allg.Chem. 229, 305
(1935)
- 50.) P.W.SCHENK und H.PLATZ Z.anorg.allg.Chem. 215 ¹¹³
(1933)
- 51.) E.KONDRAT'EVA und V.KONDRAT'EV J.phys.Chem. (U.S.S.R)
14, 1528 (1940)
- 52.) A.V.JONES J.Chem.Phys. 18, 1263 (1950)
- 53.) B.S.RAO Proc.Ind.Acad.Sci. 10, 491, (1939)
- 54.) A.R.V.MURTHY Proc.Ind.Acad.Sci. 36, 388 (1952)
- 55.) P.W.SCHENK Angew.Chem. 67, 530 (1955)
- 56.) D.J.MESCHI und R.J.MYERS J.Amer.chem.Soc. 78, 6220
(1956)
- 57.) P.W.SCHENK und W.HOLST Angew.Chem. 70, 405 (1958)
- 58.) M.GOEHRING und K.D.WIEBUSCH Z.anorg.allg.Chem. 257,
227 (1948)
- 59.) A.R.V.MURTHY Proc.Ind.Acad.Sci. 36, 537 (1952)
- 60.) I.BLOCH und F.HÖHN Chem.Ber. 41, 1961 (1908)
- 61.) F.FEHER und M.BAUDLER Z.anorg.allg.Chem. 258,
132 (1949)
- 62.) R.SCHENK und V.FLASKE Chem.Ber. 41, 2600 (1903)
- 63.) F.FEHER und E.HEUER Angew.Chem. 59, 33 (1947)

- 64.) F.HÖHN Dissertation T.H. München S.19 (1908)
65.) P.SABATIER Compt.rend. 100, 1346 (1885)
66.) E.HEUER Dissertation Göttingen S.40 (1947)
67.) H.J.DERSIN Diplomarbeit Universität München (1958)
68.) H.DEBUS Liebigs Ann. 244, 76 (1888)
69.) O.v.DEINES Koll.Z. 62, 147 (1933)
70.) G.TALSKY Dissertation Universität München S.34 (1959)
71.) O.RUFF Chem.Ber. 34, 1749 (1901)
72.) F.FEHER und W.LAUE Z.anorg.allg.Chem. 287, 45 (1956)
73.) A.E.DIXON J.chem.Soc. 79, 541 (1901)
74.) G.C.Mc MURTRY J.chem.Soc. 55, 48 (1889)
75.) G.S.FORBES und H.H.ANDERSON J.Amm.Chem.Soc. 65,
2271 (1943)
76.) F.FEHER und H.WEBER Chem.Ber. 91, 642 (1958)
77.) E.SÖDERBÄCK Liebigs Ann. 419, 217 (1919)
78.) F.SEEL und D.WESEMANN Chem.Ber. 86, 1107 (1953)
79.) P.KLASON J.pr.Ch. [2] 35, 400 (1887)
80.) H.N.STOKES und J.R.CAIN J.Amer.chem.Soc. 29, 445 (1907)
81.) H.P.KAUFMANN und F.KÖGLER Chem.Ber. 59, 178 (1926)
82.) H.LECHER, M.WITTFER und W.SPEER Chem.Ber. 56,
1104 (1923)
83.) F.SEEL und E.MÜLLER Chem.Ber. 88, 1747 (1955)
84.) R.RIPAN Z.anal.Chem. 94, 331 (1933)
85.) L.BIRCKENBACH und K.KELLERMANN Chem.Ber. 58, 786 (1925)
86.) U.RÜCK und H.STEINMETZ Z.anorg.allg.Chem. 77,
51 (1912)
87.) M.BATTEGAY und E.HEGAZI Helv.chim.Acta. 16, 999 (1933)
88.) P.W.SCHENK und H.BLOCHING Chem.Ber. 92, 2333 (1959)
89.) B.HOLMBERG Liebigs Ann. 359, 91 (1908)
90.) H.O.JONES und H.S.TASKER Chem.Soc. 95, 1910 (1909)
91.) A.SIMON und D.KUNATH Naturw. 46, 203 (1959)
92.) L.PAULING "The Nature Of The Chemical Bond", Cornell
University Press (1948), p.60
93.) TH.CURTIUS und F.SCHMIDT Chem.Ber. 55, 1571 (1922)
94.) R.APPEL und H.GERBER Chem.Ber. 91, 1200 (1958)

- 95.) D.EICHELSDÖRFER Diplomarbeit Universität
München (1958)
- 96.) H.JONAS Z.anorg.allg.Chem. 265, 273 (1951)
- 97.) B.HOLMBERG Chem.Ber. 43, 220 (1910)
- 98.) D.VORLÄNDER und E.MITTAG Chem.Ber. 46, 3459 (1913)
- 99.) TH.SAND unveröffentlichte Arbeit
- 100.) M.SCHMIDT Z.anorg.allg.Chem. 289, 141 (1957)
- 101.) G.TALSKY Dissertation Universität München (1959) S.28/30
- 102.) H.BÖHME und E.SCHNEIDER Chem.Ber. 76, 483 (1943)
- 103.) M.SCHMIDT und G.TALSKY Ztschr.anal.Chem. 166, 274 (1959)
- 104.) E.MÜLLER "Die potentiometrische Maßanalyse" S.126
4.Auflg. (1926) Steinkopff - Dresden
- 105.) H.P.KAUFMANN "Neuere Methoden d.präp.organ. Chemie"
S.240 (1943) Verlg. Chemie - Berlin
- 106.) P.KLASON Chem.Ber. 20, 3411 (1887)

Lebenslauf

- Persönliche Daten:** 15.7.1926 in Straubing geboren, Sohn des "BAYWA"-Direktors Peter Eichelsdörfer (1945†) und seiner Ehefrau Anna, geb. Weiß.
- Schulbildung:** 1933 Volksschule Straubing; 1934 - 1937 Volksschule Regensburg. 1938 - 1944 Oberschule Regensburg.
- Wehrdienst:** 16.3.1945 - 7.5.1945 RAD-Feldeinheit X/13. 8.5.1945 - 15.5.1945 amerikanische Kriegsgefangenschaft; 16.5.1945 - 1.4.1949 russische Kriegsgefangenschaft.
- Reifeprüfung:** Oktober 1949 - April 1950 Teilnahme am 5. Sonderlehrgang für Kriegsteilnehmer an der Oberrealschule in Rosenheim mit der Reifeprüfung als Abschluß.
- Hochschulstudium:** 5.5.1950 Studium der Naturwissenschaften mit Hauptfach Chemie an der erweiterten Hochschule in Regensburg.
- 19.4.1954 Diplom-Chemiker-Vorprüfung in Regensburg.
- 16.11.1956 Diplom-Chemiker-Hauptprüfung an der Universität München.
- Januar 1957 - April 1958 Diplomarbeit: "Einwirkung von trockenem Jodwasserstoff auf Schwefel und Schwefelverbindungen" unter Anleitung von Priv.Doiz.Dr.M.Schmidt; Mai 1958 - September 1960 Durchführung der Doktorarbeit.

Dieter Eichelsdörfer

